

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE
VERSAILLES - S^t QUENTIN EN YVELINES

Spécialité : Physique et Science des Matériaux

Présentée par :

Denis MARION

Sujet de Thèse :

ÉTUDE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DU ^{129}Xe HYPERPOLARISÉ
ET APPLICATIONS EN RMN DES LIQUIDES

Effectuée au

Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique du CEA/Saclay



Soutenue le 3 juillet 2008 devant le jury composé de :

P ^r	M.	GOLDMAN	Président du jury
P ^r	F.	BRETENAKER	Examineur
D ^r	M.	PIOTTO	Examineur
P ^r	P.-J.	NACHER	Rapporteur
P ^r	C.	BONHOMME	Rapporteur
P ^r	C.	LARPENT	Directrice de thèse
P ^r	H.	DESVAUX	Responsable des recherches

Je tiens à remercier en préambule de ce mémoire l'équipe du Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, dont l'accueil chaleureux tout au long de ces trois années m'a permis de réaliser ce travail de doctorat dans les meilleures conditions possibles. En particulier, je souhaite exprimer toute ma gratitude et mon amitié à M. Patrick BERTHAULT, qui fut d'une grande aide et d'une grande compréhension dans les différents choix thématiques que j'ai effectués au cours de cette thèse. Qu'il soit également remercié de m'avoir laissé abuser si souvent de sa gentillesse, de sa disponibilité et de ses connaissances en RMN, que ce soit dans le domaine théorique comme dans le domaine expérimental.

Je remercie également M. NACHER et M. BONHOMME d'avoir accepté d'être rapporteurs pour le jury du présent document, ainsi que MM. GOLDMAN, BRETENAKER et PIOTTO, d'avoir accepté de faire partie de ce même jury lors de ma soutenance. Je souhaite également remercier Mme C. LARPENT, responsable de la thèse à l'Université de Versailles - Saint Quentin en Yvelines, d'avoir supervisé ce doctorat et de m'avoir investi de sa confiance pour gérer son déroulement.

Je tiens en outre à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Hervé DESVAUX pour ces trois années passées sous sa responsabilité. C'est à son contact que j'ai appris ce qu'implique et exige réellement la recherche scientifique en termes de rigueur, de curiosité, d'humilité et d'intuition. Louable pour sa patience et ses qualités d'écoute, il a subi mes errances et mes divagations scientifiques parfois fréquentes sans les rejeter, mais en les considérant avec intérêt et bienveillance, afin de m'aider à discerner par moi-même leurs contradictions comme leur bien-fondé. Qu'il soit remercié pour la confiance et l'amitié qu'il a bien voulu me témoigner durant ces quelques années.

Enfin, je souhaite dédicacer ce travail à mes grands-parents, mes parents, ma tante et mon frère. Tous, depuis l'apprentissage de la lecture et du calcul jusqu'aux concours des Grandes Écoles – et même après – m'ont toujours soutenu et poussé dans mes études, en me communiquant leur amour de la science et de la connaissance en général. En exergue de ce mémoire qui signe la fin de ces mêmes études, je tiens à les remercier de tout mon cœur pour leur constance et leur dévouement à mon égard.

*“On fait la science avec des faits,
comme on fait une maison avec des pierres.
Mais une accumulation de faits
n’est pas plus une science
qu’un tas de pierres n’est une maison.”*

H. POINCARÉ

*Aux Instituteurs et aux Professeurs de l’Éducation Nationale,
à qui nous devons chacun d’être ce que nous sommes.*

Résumé

Dans les milieux liquides où la polarisation et la densité de spins nucléaires sont importantes, la dynamique de l'aimantation, analysée par RMN (résonance magnétique nucléaire), est perturbée par les couplages internes induits par les champs magnétiques dipolaires locaux. Le présent mémoire décrit certaines conséquences associées à la présence dans l'échantillon d'une forte concentration de ^{129}Xe hyperpolarisé par pompage optique (polarisation jusqu'à 20%), notamment les modifications des spectres RMN du proton et du xénon en présence. Puis nous présentons les résultats de l'expérience SPIDER, ayant pour but de transférer de façon cohérente la polarisation du xénon aux protons d'aimantation thermique afin d'accroître leur signal RMN. Ensuite, nous décrivons l'apparition d'émissions maser chaotiques répétées, dues au couplage inductif entre l'aimantation du xénon dans un état instable et la bobine d'analyse accordée à sa fréquence de Larmor (ici 138 MHz). Enfin, nous présentons dans la dernière partie une nouvelle méthode d'accord d'une sonde RMN permettant dans certaines conditions de réception un gain important en sensibilité et en forme de signaux, avant de conclure sur les limites de la théorie classique de la relaxation dans le cas des fortes aimantations en phase liquide.

Abstract

In liquid samples where both nuclear polarization and spin density are strong, the magnetization dynamics, which can be analysed by NMR (nuclear magnetic resonance) methods, is deeply influenced by the the internal couplings induced by local dipolar fields. The present thesis describes some of the many consequences associated to the presence in the sample of concentrated xenon hyperpolarized by an optical pumping process. First, we deal with the induced modifications in frequency and line width of the proton and xenon spectra, then we present the results of SPIDER, a coherent polarization transfer experiment designed to enhance the polarization of protons, in order to increase their NMR signal level. A third part is dedicated to the description of the apparition of repeated chaotic maser emissions by un unstable xenon magnetization coupled to the detection coil tuned at the xenon Larmor frequency (here 138 MHz). In the last part, we present a new method allowing a better tuning of any NMR detection probe and resulting in sensible gains in terms of sensitivity and signal shaping. Finally, we conclude with a partial questioning of the classical relaxation theory in the specific field of highly polarized and concentrated spin systems in a liquid phase.

Table des matières

A	Cadre théorique et expérimental	17
I	Fondements de la RMN	19
I.1	Rappels et définitions	19
I.1.1	L'effet ZEEMAN	19
I.1.2	Espace des états de spin	20
I.2	L'opérateur matrice densité	21
I.2.1	Définitions et propriétés	21
I.2.2	Formalisme de la molécule moyenne	23
I.3	Les interactions	23
I.3.1	Effets des champs tournants	23
I.3.2	Le déplacement chimique et le couplage indirect	24
I.3.3	Les couplages dipolaires	25
I.4	La relaxation	26
I.5	L'amortissement cohérent	27
I.6	Les équations de BLOCH	28
II	Les effets dipolaires cohérents en RMN des liquides	29
II.1	Champ et moments de l'interaction dipolaire	29
II.2	Les effets dipolaires à longue distance	31
II.2.1	Les causes physiques de ces comportements	31
II.2.2	Les problèmes formels associés	32
II.3	Traiter les couplages à longue distance	34
II.3.1	La vision « semi-classique »	35
II.3.2	La méthode WARREN : une matrice semi-rigide	36
II.4	Quelques effets connus	38
II.4.1	Les échos dipolaires multiples	39
II.4.2	Le regroupement spectral	39
II.4.3	L'expérience RAZED	41
II.4.4	L'effet GOLDMAN-DESVAUX	42
III	Xénon polarisé par laser	45
III.1	Pompage optique et échange de spins	45
III.1.1	Aspects généraux	45
III.1.2	Caractéristiques de la méthode d'échange de spins	45
III.2	Le polariseur construit au laboratoire	48

B	Résultats et discussion	53
IV	Modifications des spectres dues aux fortes aimantations	55
IV.1	Introduction	55
IV.2	Publications	56
IV.3	Discussion	74
IV.4	Spins identiques ou spins différents	75
V	L'expérience SPIDER	79
V.1	Introduction	79
V.1.1	Le transfert de polarisation en RMN	79
V.1.2	SPINOE et DNP	79
V.2	Publication	82
V.3	Les limitations de SPIDER	93
V.3.1	Les effets de l'amortissement cohérent	93
V.3.2	Les troncatures dues aux conditions de Hartmann-Hahn	94
V.3.3	La dynamique de spins de SPIDER	96
V.4	Discussion	101
VI	Émissions maser chaotiques	103
VI.1	Introduction	103
VI.1.1	Les lasers, les masers RMN	103
VI.1.2	Le rôle de l'amortissement cohérent	104
VI.1.3	L'obstacle de la relaxation	104
VI.1.4	Originalité de l'étude	104
VI.2	Publication	105
VI.3	Dépendances temporelles des émissions	113
VI.3.1	Tentative d'analyse des émissions maser	113
VI.3.2	Vitesse de décroissance et T_r	119
VI.3.3	Comparaison entre R_2^0 et K/T_r	123
VI.3.4	Émissions maser en présence d'un gradient magnétique axial	124
VI.4	Analyse des masers en énergie	126
VI.4.1	Bilan d'énergie des émissions maser spontanées	126
VI.4.2	Lien entre énergie dépensée et fréquence centrale des modes	130
VI.4.3	Les verrous de la dualité temps-fréquence	130
VI.4.4	La transformée de Fourier à fenêtre glissante	131
VI.4.5	Analyse par fréquence de phase	133
VI.4.6	La transformation de Wigner-Ville	138
VI.4.7	Conclusion sur la caractérisation énergétique	139
VII	Accord d'une sonde RMN	141
VII.1	Introduction	141
VII.2	Publication	142
VII.3	Éléments complémentaires	148
VII.3.1	Simulation SPICE des différences émission/réception	148
VII.3.2	Le bilan en bruit d'une chaîne d'acquisition en RMN	149

C	Conclusions et perspectives	153
VIII	Conclusion	155
VIII.1	Implications des études réalisées	155
VIII.2	Quelques perspectives	156
VIII.2.1	Traitements théoriques	156
VIII.2.2	D'autres résultats expérimentaux surpernants	157

Introduction

LA résonance magnétique nucléaire et la résonance paramagnétique électronique sont des découvertes majeures du XX^e siècle. Elles s'appuient sur l'avancée exceptionnelle des connaissances sur la structure de la matière, et ont permis d'identifier les acteurs microscopiques de phénomènes macroscopiques alors bien connus depuis des décennies – voire des siècles – comme l'aimantation de certains matériaux ou la précession de Larmor.

La résonance magnétique nucléaire décrit la propriété qu'ont certains noyaux atomiques de se comporter comme de minuscules boussoles, donc des aimants microscopiques. I.I. RABI obtient en 1944 le prix Nobel de physique pour avoir mesuré, par la déviation de jets atomiques, l'amplitude de ces boussoles, autrement dit la « force » de ces aimants. Contrairement à nos aimants macroscopiques qui échappent au formalisme quantique grâce au phénomène de *décohérence*, la projection de l'amplitude de cette boussole sur tous les axes de l'espace est quantifiée, c'est-à-dire que comme tout système soumis aux lois de la mécanique quantique, elle ne peut adopter qu'un certain nombre discret, et restreint, de valeurs. Connaître ces valeurs de l'amplitude de ces boussoles, et analyser leurs mouvements promettait alors une bien meilleure connaissance de la physique des noyaux portant ces boussoles.

Les premières expériences ayant permis ces observations furent menées par E.M. PURCELL et F. BLOCH, ce qui leur valut le prix Nobel de physique pour la découverte à proprement parler de la Résonance Magnétique Nucléaire. Ils prouvent la capacité de ces boussoles atomiques (que nous appellerons par la suite « moments nucléaires », ou, par abus de langage, « spins nucléaires »), placées dans un champ magnétique statique, à absorber de l'énergie provenant d'une onde électro-magnétique de fréquence égale à leur fréquence de Larmor. Ils se mettent alors à osciller autour du champ magnétique, créant à leur tour un champ magnétique oscillant ; en nombre suffisamment important, dit *statistique*, ils représentent ce qu'on appelle une aimantation macroscopique. On peut faire interagir par induction le champ magnétique créé par cette aimantation avec une bobine capable de résonner à cette fréquence, et analyser l'intensité et la fréquence exacte du courant induit. Ceci résume le principe de fonctionnement de toute expérience de résonance magnétique nucléaire. L'objectif de ces expériences est d'étudier les mouvements de l'aimantation macroscopique d'un échantillon de matière par l'analyse de ces courants induits.

La RMN est ainsi basée sur l'analyse de niveaux énergétiques quantiques extrêmement faibles : les niveaux magnétiques de spin, dits de ZEEMAN, des noyaux. En outre, le couplage inductif entre la matière à l'étude et la bobine d'analyse est souvent lui aussi relativement peu intense. Ces deux points négatifs se traduisent par une faible sensibilité inhérente à l'analyse RMN : souvent, le courant généré par les spins est si faible qu'il

se perd dans le bruit thermique des composants électroniques du circuit de réception. C'est pourquoi industriels et chercheurs œuvrent depuis la naissance de cette méthode à augmenter par divers moyens sa sensibilité. La « course » au champ magnétique, vision consistant à augmenter le champ magnétique statique pour augmenter la force du signal des spins, en est une conséquence. L'invention des processus d'hyperpolarisation, visant à orienter massivement la population des spins nucléaires dans le même sens de façon transitoire afin d'accroître leur aimantation totale, participe de la même idée.

Le doctorat que j'ai effectué au Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique au centre de Saclay du CEA s'inscrit tout à fait dans cette problématique : à notre époque, les champs magnétiques des spectromètres connaissent une saturation technologique impliquant un surcoût souvent prohibitif pour gagner ne serait-ce que quelques pour cent du rapport signal sur bruit total des spectromètres. Il est donc nécessaire d'imaginer de nouvelles méthodes pour faciliter l'emploi de la RMN dans les disciplines connexes. En RMN des liquides, très couramment utilisée en biologie pour l'étude des biomolécules (notamment pour déterminer la structure tridimensionnelle et la dynamique des protéines), nous cherchons par exemple avec l'expérience SPIDER à employer du xénon hyperpolarisé par pompage optique pour transférer de l'ordre statistique aux protons, ce qui permettrait d'accroître leur signal total et donc de faciliter les études biologiques. La même méthode permettrait également d'augmenter de façon sensible le contraste des images obtenues sur des tissus biologiques par IRM, ou d'augmenter la précision de l'imagerie de certains cancers.

L'élaboration de ces méthodes de transfert implique au préalable une très forte aimantation dans un échantillon en phase liquide. Nous devons donc nous placer dans une situation comparable à celle où l'on essaierait de faire cohabiter dans une boîte de petites dimensions un grand nombre d'aimants de grande force magnétique, agités de surcroît par le mouvement brownien. Qui a déjà tenté une telle expérience sait que ces derniers ne peuvent manquer d'interagir les uns avec les autres, parfois même de façon totalement imprévue. De la même manière, à forte polarisation et en grande concentration, le dialogue des spins nucléaires les uns avec les autres devient très prégnant, et d'une grande complexité d'étude : on n'étudie plus une somme d'acteurs indépendants et interagissant peu, mais un ensemble fortement couplé où chaque action sur l'un des éléments entraîne une modification de l'état de beaucoup d'autres.

Les différents chapitres présentent des comportements qui se sont révélés d'une importance majeure lors de l'implémentation de l'expérience SPIDER, au point de constituer des axes d'étude à part entière. Ils montrent la complexité des dynamiques de spins d'une espèce fortement polarisée. Ces effets soulèvent autant de questions qu'ils apportent de réponses sur le comportement des fortes polarisations en phase liquide ; nous verrons notamment que la dynamique de la relaxation (la désexcitation naturelle du système de spins et son retour à l'équilibre dicté par les lois de la thermodynamique) semble y être modifiée et que des phénomènes aléatoires microscopiques peuvent occasionner des comportements macroscopiques totalement imprévisibles comme des émissions maser autonomes multiples. Ces études constituent des ébauches intéressantes des obstacles inhérents aux fortes polarisations à venir en RMN des liquides, science dont la communauté manifeste un intérêt croissant pour les processus d'hyperpolarisation transitoire permettant d'obtenir des aimantations et des polarisations toujours plus importantes.

Dans une première partie, nous évoquerons le cadre théorique et expérimental associé à la RMN. Les deux premiers chapitres sont ainsi dédiés à la présentation respectivement des fondements de la RMN et des effets dipolaires cohérents rencontrés en RMN en phase liquide; le troisième chapitre, qui clôt cette partie, décrit quant à lui le processus d'hyperlolarisation du xénon par pompage optique utilisé pour les expériences menées durant cette thèse.

La partie centrale de ce mémoire présente les résultats obtenus relativement aux divers axes explorés et tous associés à l'étude des hautes polarisations et hautes aimantations en phase liquide. Le premier chapitre de cette partie décrit les modifications induites par ces fortes aimantations sur les spectres des espèces en présence, étude préliminaire qui explique notamment les limitations et les axes à développer dans l'expérience SPIDER décrite dans le chapitre suivant. Le chapitre central de cette partie concerne l'apparition d'émissions masers instantanées et aléatoires en phase liquide. Cette découverte fondamentale est porteuse de nombreux axes d'études, notamment un questionnement sur l'importance et l'apparition de phénomènes chaotiques en RMN. Enfin, le dernier chapitre de cette partie décrit une nouvelle méthode d'accord de sonde de réception RMN, que nous avons pu développer durant les études rapportées dans les chapitres précédents.

Nous concluons ce mémoire par une dernière partie dans laquelle nous esquisserons quelques possibles implications des études préalablement décrites ainsi que les principes d'expériences d'intérêt qu'il n'a pas été possible de réaliser durant ce doctorat pour des raisons de contrainte temporelle.

Première partie

Cadre théorique et expérimental

Chapitre I

Fondements de la RMN

Les définitions et calculs qui suivent ne sont qu'un bref rappel de la théorie quantique de la RMN développée selon les approches d'Abragam et Goldman [1, 2]. Au préalable, nous supposerons pour la suite que le système quantique à l'étude est composé de N spins $I=1/2$. En pratique, un échantillon dépasse largement $N = 10^{15}$ spins : même en négligeant tout autre niveau énergétique que ceux des spins nucléaires (ce qui sera le cas pour le reste de ce document excepté le chapitre VII), le nombre d'éléments de la base est donc supérieur à $10^{10^{14}}$, un nombre par exemple incommensurablement plus grand que le nombre d'atomes dans l'univers, ce qui explique le recours à la matrice-densité des états, et donc de décrire l'évolution du système en termes de « cohérences » plutôt qu'en termes de transitions entre états quantiques individuels. La limitation du cadre d'étude à $I=1/2$ s'explique du fait que les deux espèces principalement utilisées dans les expériences relatées ici sont ^1H et ^{129}Xe , toutes deux de spin nucléaire $1/2$.

I.1 Rappels et définitions

Nous recensons ici les principales notions afin de mettre en place les notations qui seront utilisées dans la suite du mémoire.

I.1.1 L'effet Zeeman

L'opérateur vectoriel de spin \mathbf{I} d'un noyau est proportionnel [2] à l'opérateur du moment magnétique \mathbf{m} de ce dernier :

$$\mathbf{m} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (\text{I.1})$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Plongé dans un champ magnétique \mathbf{B}_0 , le moment magnétique est associé à l'hamiltonien Zeeman :

$$\mathcal{H}_z = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (\text{I.2})$$

correspondant à une énergie magnétique d'expression $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0$. L'axe Oz sera désormais défini comme ayant une orientation et un sens identiques à ceux de \mathbf{B}_0 . La présence de ce champ d'intensité notée B_0 lève la dégénérescence des états propres d'énergie des

spins I_i associés aux moments \mathbf{m}_i de l'échantillon : chacun en possède deux, notés $|+_i\rangle$ et $|-_i\rangle$ et d'écart d'énergie égal à $h\nu_0$, où ν_0 est la fréquence définie par

$$\nu_0 = \omega_0/2\pi = -\gamma B_0/2\pi \quad (\text{I.3})$$

Nous appellerons par la suite intensité fréquentielle d'un champ magnétique B la valeur fréquentielle $\omega = -\gamma B$. Il est important de noter que cette valeur dépend de γ , donc du noyau considéré. Nous adopterons la notation réduite des hamiltoniens $\mathcal{H} = \mathcal{H}/\hbar$. L'hamiltonien Zeeman s'écrit alors

$$\mathcal{H}_z = \omega_0 I_z \quad (\text{I.4})$$

L'espace des états d'un spin I_i étant décrit par l'espace vectoriel \mathbb{I}_i de base $\{|+_i\rangle, |-_i\rangle\}$, la fonction d'onde de I_i , notée $|\psi_i\rangle$, s'écrit selon la notation de Dirac comme :

$$|\psi_i\rangle = \alpha_i^+ |+_i\rangle + \alpha_i^- |-_i\rangle \quad (\text{I.5})$$

les coefficients scalaires complexes α_i^+ et α_i^- vérifiant la condition de normalisation $(\alpha_i^+)^2 + (\alpha_i^-)^2 = 1$.

On appelle $\mathbf{1}_i$ l'opérateur identité de l'espace \mathbb{I}_i . Les matrices des trois opérateurs de spin indépendants I_x^i, I_y^i et I_z^i exprimées dans la base $\{|+_i\rangle, |-_i\rangle\}$ – proportionnelles aux matrices de Pauli –, s'écrivent :

$$I_x^i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y^i = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_z^i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.6})$$

Ainsi définis, $\{\mathbf{1}_i, I_x^i, I_y^i, I_z^i\}$ forment une base orthonormée de $\mathcal{L}(\mathbb{I}_i)$, espace des opérateurs sur \mathbb{I}_i . Enfin, on nomme respectivement

$$\begin{aligned} I_+^i &= I_x^i + iI_y^i \\ I_-^i &= I_x^i - iI_y^i \end{aligned}$$

les opérateurs dits opérateurs « de montée » et « de descente » du spin I_i . De manière équivalente, $\{\mathbf{1}_i, I_+^i, I_-^i, I_z^i\}$ peut servir de base de $\mathcal{L}(\mathbb{I}_i)$.

I.1.2 Espace des états de spin

L'état « global » de l'échantillon étant défini par la donnée de l'état individuel de chaque spin, on identifie l'état de spin du système à un vecteur de l'espace de Hilbert \mathbb{H} , défini comme le produit tensoriel des \mathbb{I}_i :

$$\mathbb{H} = \otimes_{i=1}^N \mathbb{I}_i \quad (\text{I.7})$$

de base propre associée égale au produit tensoriel des bases propres des \mathbb{I}_i . Les vecteurs de cette base sont de la forme I.8, on les notera $\{|j\rangle\}_{1 \leq j \leq 2^N}$, selon une numérotation arbitraire.

$$|j\rangle = |+, -, -, +, \dots, +, +\rangle \quad (\text{I.8})$$

$$|\psi\rangle = \sum_{j=1}^N a_j |j\rangle \quad (\text{I.9})$$

La fonction d'onde $|\psi\rangle$ de l'état de spin peut alors s'écrire comme présenté en I.9 avec la condition de normalisation $a_1^2 + \dots + a_{2N}^2 = 1$. L'hamiltonien total du système est égal à la somme des hamiltoniens de chaque spin, plus les termes d'interactions qu'on présentera ci-après.

Un opérateur $A \in \mathcal{L}(\mathbb{H})$ est défini comme le produit tensoriel de ses réductions à chaque espace $\mathcal{L}(\mathbb{I}_i)$:

$$A \in \mathcal{L}(\mathbb{H}) \iff A = A_1 \otimes \dots \otimes A_N = \prod_i A_i, \quad A_i \in \mathcal{L}(\mathbb{I}_i)$$

ou comme une combinaison linéaire de tels produits tensoriels. L'opérateur I_x par exemple est défini comme

$$I_x = \sum_i \mathbf{1}_1 \otimes \dots \otimes I_x^i \otimes \mathbf{1}_{i+1} \otimes \dots \otimes \mathbf{1}_N$$

On définit aussi de la sorte $I_y, I_z, I_+, I_-, \dots$

I.2 L'opérateur matrice densité

I.2.1 Définitions et propriétés

Le formalisme de la matrice densité est particulièrement adapté aux systèmes possédant un grand nombre d'états dont les populations relatives suivent une distribution statistique quasi-continue en fonction de leur énergie. La distribution en question est définie comme suit : pour chaque état $|\psi\rangle$ du système de spins, $\mathcal{P}(|\psi\rangle)dV$ représente la probabilité de trouver le système dans l'espace des états dans un petit élément de volume dV autour de l'état $|\psi\rangle$. L'opérateur matrice densité, noté ρ , est dès lors défini par :

$$\rho(t) = \int \mathcal{P}(|\psi\rangle) |\psi\rangle \langle \psi| dV \quad (\text{I.10})$$

Les termes non diagonaux de ρ sont appelés « cohérences de spins » ou « superpositions cohérentes d'états ». Elles peuvent concerner un ou plusieurs spins.

Les cohérences et populations, définies comme telles, sont donc dépendantes de la base dans laquelle est exprimée ρ . Si l'on choisit la base d'écriture $\{\mathbf{1}_i, I_+^i, I_-^i, I_z^i, i \in [1, N]\}$, elles peuvent être écrites sous la forme générale

$$I_{\alpha 1}^{\beta 1} I_{\alpha 2}^{\beta 2} \dots I_{\alpha k}^{\beta k} \quad \text{où } \alpha_i \in \{+, -, z\}, \beta_1 < \dots < \beta_k, \text{ et } 1 \leq k \leq N$$

Le nombre de quanta Δm d'une cohérence est défini comme la différence du nombre d'opérateurs « montée » et « descente » présents dans son écriture [2, 3]. La présence d'une cohérence à Δm quanta dans ρ signifie qu'il y a dans le système de spins une superposition cohérente entre des états propres de spins séparés par une énergie Zeeman

égale à $\Delta E = \Delta m \hbar \omega_0$. La phase de l'état résultant évolue à la fréquence $\Delta m \omega_0 / 2\pi$ dans le référentiel du laboratoire.

Quelques brefs rappels : la moyenne statistique $\langle A \rangle$ de la grandeur d'un observable \hat{A} peut s'écrire comme la trace du produit de son opérateur associé avec ρ (cf. Eq. I.11), et l'équation d'évolution de la matrice densité, dite de Liouville-von Neumann et déduite de l'équation de Schrödinger, est présentée en Eq. I.12.

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) \quad (\text{I.11})$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[\mathcal{H}, \rho] \quad (\text{I.12})$$

A l'équilibre thermique à la température T , les probabilités statistiques des états propres énergétiques du système sont bien définies, et données par la loi de Boltzmann. Dans une base propre de l'hamiltonien \mathcal{H} , la matrice décrivant ρ est alors diagonale et peut être écrite comme

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{e^{-\mathcal{H}}}{\text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})} \quad (\text{I.13})$$

où $\beta = \hbar/kT$ est la température inverse du réseau et k la constante de Boltzmann. Dans l'espace $\mathcal{L}(\mathbb{H})$, la trace d'un opérateur suit les règles de calcul suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Tr}(A = A_1 \otimes \cdots \otimes A_N) &= \prod_i \text{Tr}_i(A_i) \\ \forall A, B \in \mathcal{L}(\mathbb{H}) \quad \text{Tr}(A + B) &= \text{Tr}A + \text{Tr}B \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

ce qui nous permet donc de définir les valeurs moyennes des opérateurs globaux I_x, I_+, I_-, \dots

Il est important de définir en particulier deux valeurs moyennes primordiales :

- l'aimantation macroscopique classique \mathbf{M} – la valeur moyenne la plus importante en RMN :

$$\mathbf{M} = \gamma \hbar \langle \mathbf{I} \rangle = \gamma \hbar (\langle I_x \rangle \mathbf{e}_x + \langle I_y \rangle \mathbf{e}_y + \langle I_z \rangle \mathbf{e}_z) \quad (\text{I.15})$$

On définit également comme ceci $M_x \leftrightarrow I_x, M_+ \leftrightarrow I_+, M_- \leftrightarrow I_-, \dots$

- la polarisation à l'équilibre P associée à une température T , définie en l'absence de mouvement de l'aimantation comme

$$P = \frac{1}{N} \text{Tr}(I_z \rho_{\text{eq}}) = -\tanh \frac{\beta \omega_0}{2} \quad (\text{I.16})$$

La polarisation indique la différence relative entre le nombre de spins de l'échantillon dans l'état $|+\rangle$ et ceux dans l'état $|-\rangle$. L'hypothèse de haute température, très classique en RMN, consiste à effectuer l'approximation $P \approx -\beta \omega_0 / 2$.

Peu de coefficients de la matrice densité sont en fait observables expérimentalement de façon directe : les expériences de RMN ne permettent que de détecter la variation du flux magnétique dans la bobine transversale. Or le flux en question est proportionnel à la valeur moyenne de I_x . La variation temporelle de $\langle I_x \rangle$ est alors obtenue par observation directe de la FID, et le signal en quadrature de phase de la FID peut être en très bonne approximation¹ considéré comme la dérivée temporelle de $\langle I_y \rangle$. Quant à $\langle I_z \rangle$, l'équation I.16 montre qu'elle peut par exemple être mesurée par la polarisation, par induction (indirectement) [4, 5], mécaniquement [6] ou encore optiquement [7, 8].

I.2.2 Formalisme de la molécule moyenne

En phase liquide, le mouvement brownien change en permanence l'orientation des vecteurs intermoléculaires. La valeur du couplage dipolaire entre deux spins portés par des molécules différentes mais proches, donnée en I.23, est donc non seulement beaucoup plus faible en valeur extrême que pour deux spins de la même molécule, mais elle est aussi moyennée rapidement à 0. Ces deux derniers points permettent donc de négliger, dans la théorie dite de la « molécule moyenne », tout effet cohérent intermoléculaire. Chaque molécule i étant indépendante, on définit sa matrice densité réduite $\sigma_i(t)$ comme indiqué en I.17.

$$\sigma_i(t) = \rho(t)|_i \quad (\text{I.17})$$

L'évolution de σ_i ne dépend que des inhomogénéités de champ et de sa valeur initiale à $t = 0$. Au lieu de ρ , on préfère calculer l'évolution d'une matrice $\sigma(t)$ obtenue comme la moyenne des $\sigma_i(t)$ sur tout l'échantillon. Ce formalisme de molécule moyenne permet de réduire l'espace de travail de $4^N a^{2N}$ à $4a^2$ dimensions, a étant le nombre de spins $I = 1/2$ différents portés par la molécule de l'espèce à l'étude. On aboutit donc à un espace bien plus restreint et indépendant du nombre de molécules ; ce raisonnement permet de calculer - dans cette hypothèse de couplages intermoléculaires négligeables - l'évolution de cohérences pour un très grand nombre de séquences.

I.3 Les interactions

I.3.1 Effets des champs tournants

Il est possible d'induire des oscillations entre certains états propres au moyen de champs oscillant à la fréquence de Larmor. Etant donnée la gamme des champs magnétiques B_0 utilisée de nos jours, cette dernière se situe souvent dans la gamme de 1 MHz à 1 GHz, (domaine radiofréquence). En présence d'un champ magnétique \mathbf{B}_1 perpendiculaire à \mathbf{B}_0 et tournant autour de celui-ci à la fréquence $\omega/2\pi$, à l'hamiltonien magnétique

¹Ceci est vrai pour les expériences de RMN à haut champ pour lesquelles les modulations temporelles des cohérences sont très lentes devant la vitesse de rotation de celles-ci dans le référentiel du laboratoire. Historiquement, des configurations utilisant des bobines croisées ont également été utilisées pour détecter indépendamment les deux valeurs moyennes transversales ; le problème est alors d'éviter le couplage inductif entre les deux bobines d'axe respectif x et y .

du système s'ajoute le terme \mathcal{H}_{rf} dépendant du temps :

$$\mathcal{H}_{\text{rf}} = \omega_1 (\cos(\omega t)I_x + \sin(\omega t)I_y) \quad (\text{I.18})$$

où ω_1 est l'intensité fréquentielle de \mathbf{B}_1 .

Soit U un opérateur unitaire. On définit le changement de représentation associé à U pour tout opérateur hermitien A

$$A \rightarrow \tilde{A} = UAU^\dagger \quad (\text{I.19})$$

Après le changement de représentation $U = e^{i\omega I_z t}$, on observe l'évolution des opérateurs dans le référentiel tournant lié à \mathbf{B}_1 . L'hamiltonien effectif vaut dans ce cas-là

$$\tilde{\mathcal{H}}_{\text{eff}} = U\mathcal{H}U^\dagger = (\omega_0 - \omega)I_z + \omega_1 I_x \quad (\text{I.20})$$

Dans ce nouveau référentiel, les spins précessent autour du vecteur $\vec{\omega}_{\text{eff}}$ situé dans le plan contenant \mathbf{B}_1 et \mathbf{B}_0 et formant avec ce dernier un angle Θ qui vaut :

$$\Theta = \arctan \frac{\omega_1}{\omega - \omega_0} \quad (\text{I.21})$$

I.3.2 Le déplacement chimique et le couplage indirect

Les interactions du spin nucléaire avec le nuage électronique peuvent aisément être incluses à l'aide d'un calcul de perturbations. Elles se traduisent par des modifications de deuxième ordre des niveaux d'énergie Zeeman en fonction de l'environnement chimique de l'atome. Cet effet, appelé le déplacement chimique, permet les applications spectroscopiques de la résonance magnétique nucléaire.

De nombreux effets peuvent être à l'origine d'une déformation du nuage électronique et donc induire un déplacement chimique : liaisons électroniques engagées, température, effets de concentrations, etc. Supposons que le système soit composé de molécules portant deux spins non-équivalents (de déplacement chimique différent) I_a et I_b , de fréquence de Larmor respective ω_0^a et ω_0^b . Le calcul perturbatif, dans l'hypothèse d'un échantillon à l'état liquide ajoute à l'hamiltonien du système les termes suivants :

$$\mathcal{H}_{\text{dc}} = \delta_a I_z^a + \delta_b I_z^b + J \mathbf{I}_a \cdot \mathbf{I}_b \quad (\text{I.22})$$

$\delta_a \ll \omega_0^a$ et $\delta_b \ll \omega_0^b$ sont les déplacements chimiques respectivement de I_a et I_b (résultant de l'interaction entre le nuage électronique de l'atome et le champ), et J est le couplage indirect entre I_a et I_b . Ce couplage résulte des interactions entre les noyaux via les électrons de liaison des atomes concernés.

Durant la suite du mémoire nous nous bornerons à constater que le déplacement chimique a pour conséquence de différencier les spins selon leur environnement, ce qui implique un étalement des résonances de chaque type de spins dans le domaine spectral. Ces variations locales se superposent sur le spectre global de l'espèce, et divisent la raie de la transition Zeeman en une distribution inhomogène, due à cette variation locale de déplacements chimiques dans l'échantillon et au grand nombre de spins du système. On verra que l'étalement spectral résultant de ces distributions diffère beaucoup selon l'état de polarisation du système et si on considère le proton ou le xénon.

I.3.3 Les couplages dipolaires

Deux dipôles magnétiques \mathbf{m}_i et \mathbf{m}_j à distance finie r_j possèdent une énergie d'interaction associée à l'hamiltonien dipolaire $\mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}}$:

$$\mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{u}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{u}_{ij})}{r_{ij}^3} \quad (\text{I.23})$$

où \mathbf{u}_{ij} est un vecteur unitaire pointant de I_i vers I_j . $\mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}}$ s'écrit encore sur la base des $\{I_\alpha^i, I_\alpha^j, \alpha = (+, -, z)\}$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}} = \frac{\mu_0\gamma_i\gamma_j\hbar}{4\pi r_{ij}^3} & \left((1 - 3\cos^2\theta)(I_z^i I_z^j - \frac{1}{4}(I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j)) \right. \\ & - \frac{3}{2}\cos\theta\sin\theta(e^{-i\Phi}(I_z^i I_+^j + I_+^i I_z^j) - e^{i\Phi}(I_z^i I_-^j + I_-^i I_z^j)) \\ & \left. - \frac{3}{2}\sin^2\theta(e^{-i2\Phi}I_+^i I_+^j + e^{i2\Phi}I_-^i I_-^j) \right) \end{aligned} \quad (\text{I.24})$$

où θ est l'angle formé par \mathbf{B}_0 et \mathbf{u}_{ij} , et Φ est le deuxième angle d'Euler de \mathbf{u} dans le repère (Ox, Oy, Oz) . Restons au cas de deux spins dans un champ \mathbf{B}_0 très intense par rapport aux champs dipolaires créés par I_i et I_j . Le calcul des états propres de l'hamiltonien Zeeman et dipolaire se fait en considérant $\mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}}$ comme une perturbation de \mathcal{H}_0 . Auquel cas, seuls les termes de la première ligne doivent être conservés. Le premier terme en $I_z^i I_z^j$ commute systématiquement avec l'hamiltonien Zeeman du système, mais le terme de flip-flop en $I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j$ peut être ignoré dès lors que $\omega_0^i - \omega_0^j \gg \delta_{ij}$, où δ_{ij} est défini par :

$$\delta_{ij} = \frac{\mu_0\gamma_i\gamma_j\hbar}{4\pi r_{ij}^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad (\text{I.25})$$

Dans le cas de N spins I_i de ^{129}Xe chacun porté par un atome de xénon différent, l'hamiltonien dipolaire total \mathcal{H}_{dip} s'écrit donc comme la somme des contributions :

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij}^{\text{dip}} \quad (\text{I.26})$$

La formule I.25 suggère bien par ses dépendances en θ et r que l'hamiltonien \mathcal{H}_{dip} est fortement dépendant du temps dans le cas d'un échantillon liquide, du fait du mouvement brownien qui impose à chaque instant une diffusion translationnelle et rotationnelle indépendantes des molécules. Ce mouvement aléatoire a pour conséquence de moyenner à 0 tous les couplages dipolaires – extrêmement faibles du fait de la dépendance en r_{ij}^3 – entre deux spins portés par des molécules proches ou entre deux atomes différents dans le cas d'espèces monoatomiques, par exemple le xénon dissous. Enfin, le traitement de \mathcal{H}_{dip} en tant que perturbation de \mathcal{H}_0 permet de négliger dans le premier les opérateurs autres que $I_z^i I_z^j$ dans le cas de deux spins hétéronucléaires ($\gamma_i \neq \gamma_j$).

I.4 La relaxation

Les niveaux de spins nucléaires ne sont pas totalement découplés des autres niveaux énergétiques atomiques et moléculaires : ce continuum de niveaux thermiques, appelé « réseau », est assimilable à un thermostat de température T auquel est couplé faiblement le système de N spins de l'échantillon. La relaxation est le processus non-radiatif de disparition et de retour à l'équilibre des cohérences de spins résultant des interactions spins-réseau.

On décrit en général l'effet de ce couplage via deux principaux temps de relaxation :

- le temps de relaxation longitudinale T_1 qui caractérise le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation M_z à son niveau de Boltzmann.
- le temps de relaxation transversale T_2 qui caractérise la décroissance de l'aimantation « transversale », c'est-à-dire dans le plan perpendiculaire à l'axe de \mathbf{B}_0 .

Revenons à l'hamiltonien total du système : en recensant les différents termes énumérés dans les paragraphes précédents, nous trouvons

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{dc}} + \mathcal{H}_1(t) \quad (\text{I.27})$$

Nous adopterons pour la suite de ce paragraphe la représentation interaction : cette dernière n'est pas liée à un référentiel mais a pour but de faire abstraction de tout hamiltonien du système non aléatoire. En l'absence de champ radiofréquence, dans cette représentation associée à l'opérateur $U = e^{i(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{ac}}(t))}$, l'hamiltonien vaut $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(t)$, soit l'hamiltonien d'interaction spins-réseau dépendant du temps.

Ce couplage spins-réseau peut s'écrire [1, 2] sous la forme :

$$\mathcal{H}_1(t) = \sum_{\alpha} V_{\alpha} F_{\alpha}(t) \quad (\text{I.28})$$

les V_{α} étant des opérateurs de spin tels que $\tilde{V}_{\alpha}(t) = V_{\alpha} e^{i\omega t}$ précessent à des fréquences $\omega_{\alpha}/2\pi$ toutes différentes. Les F_{α} sont des fonctions aléatoires de moyenne temporelle nulle. Leurs fonctions de corrélations $\overline{F_{\alpha}(t)F_{\alpha}(t+\tau)}$ sont supposées être stationnaires et pouvoir être caractérisées par un temps de corrélation τ_c^{α} . Leur densité spectrale est notée $J_{\alpha}(\omega)$. Les contributions peuvent avoir des origines différentes : la relaxation dipolaire par exemple comprend tous les termes issus de couplages dipolaires dépendant du temps du fait du mouvement brownien.

L'équation-pilote de la relaxation (I.29) (*cf.* Réf. [1]) décrit l'évolution de la matrice densité dans la représentation interaction et son retour à sa valeur d'équilibre $\tilde{\rho}_{\text{eq}}$ définie en I.13.

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = - \sum_{\alpha} [V_{\alpha}, [V_{\alpha}^{\dagger}, (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_{\text{eq}})]] J_{\alpha}(\omega_{\alpha}) \quad (\text{I.29})$$

Elle n'est correcte que lorsque les temps de corrélation τ_c^{α} sont très petits devant les temps caractéristiques de disparition des cohérences de ρ , donc typiquement devant T_1 et T_2 . On reviendra plus précisément dans le chapitre sur les effets dipolaires (*cf.* chapitre II) sur les hypothèses de cette équation et sur les différentes troncatures possibles de l'hamiltonien dipolaire.

I.5 L'amortissement cohérent

Ce couplage non-linéaire est également connu sous son nom anglais « radiation damping » (*cf.* par exemple Réf. [9]). Il est dû à la présence de la bobine accordée à la fréquence ν_0 qui entoure l'échantillon. Celle-ci est traversée par un courant inductif provoqué par le mouvement de précession de l'aimantation transversale (par rapport à l'axe de la bobine Oz) \mathbf{M}_\perp . Ce courant, à son tour, génère un champ radiofréquence transversal \mathbf{B}_{rd} à la fréquence exacte de précession de \mathbf{M}_\perp . Le décalage de phase entre les deux vecteurs dépend de l'accord en impédance du circuit électronique de détection. Dans l'hypothèse d'un accord parfait de ce dernier, ils sont en quadrature de phase. Si l'on suppose que \mathbf{B}_{rd} est selon l'axe Ox , l'action du radiation damping sur M_z s'écrit alors :

$$\left. \frac{dM_z}{dt} \right|_{\text{r.d.}} = -\frac{M_\perp^2}{M_0 T_r} \quad (\text{I.30})$$

M_0 étant la valeur de $||\mathbf{M}||$ à l'équilibre thermique. Le paramètre T_r est le temps caractéristique du radiation damping, il vaut pour une aimantation à l'équilibre thermique

$$\tau_r = \frac{2kT}{\mu_0 \eta Q |\gamma|^3 \hbar^2 n} \quad (\text{I.31})$$

où η , Q et n sont respectivement le facteur de remplissage et le facteur de qualité de la sonde de détection RMN, et la densité volumique de spins dans l'échantillon. Si l'aimantation a transitoirement un facteur d'hyperpolarisation K par rapport à son niveau thermique, T_r vaut :

$$T_r(K) = \frac{\tau_r}{|K|} \quad (\text{I.32})$$

Il est important de noter les différents sens de variation de $T_r(K)$ par rapport aux paramètres physiques cités :

- $T_r \propto |\gamma|^{-3}$: pris à leurs niveaux M_0 respectifs, le « radiation damping » de la bobine sur ^{129}Xe est donc 47,5 fois moins intense que celui sur ^1H .
- $T_r \propto (\eta n)^{-1}$: le « radiation damping » est un effet collectif, non-linéaire. A volume fixe, le rappel de \mathbf{M} vers la direction d'énergie minimale est donc d'autant plus fort que la quantité de spins dans l'échantillon est importante.
- $T_r \propto Q^{-1}$: le couple de rappel, proportionnel à \mathbf{B}_{rd} , dépend directement de l'accord de la sonde et de son facteur de qualité. Si la détection est mauvaise, l'effet de « radiation damping » sera d'autant plus dégradé. C'est pourquoi on désaccorde parfois légèrement la sonde pour affaiblir un radiation damping trop fort ; il faut alors trouver un optimum entre amoindrissement de cet effet et diminution de la sensibilité de la sonde donc des signaux RMN. Ce rapport signal sur bruit est en effet proportionnel à \sqrt{Q} .

Pour le cas d'un système composé de spins homonucléaires formant une aimantation \mathbf{M} homogène (donc en négligeant les inhomogénéités de \mathbf{B}_0 et les effets dipolaires décrits au chapitre suivant), l'effet d'amortissement cohérent crée donc par induction un couple agissant sur \mathbf{M} et qui tend à ramener cette aimantation vers son orientation à l'équilibre

(cf. I.30). Ceci se traduit par la déformation des spectres RMN associés à \mathbf{M} : l'amortissement cohérent tend à élargir la raie de résonance, et l'effet est d'autant plus visible que l'angle d'impulsion θ est petit. On reviendra en détail sur les effets d'amortissement cohérent dans les équations de Bloch décrites dans la section qui suit, ainsi qu'au chapitre VI concernant l'apparition de masers multiples.

I.6 Les équations de Bloch

Supposons que le système ne soit soumis qu'à l'hamiltonien Zeeman créé par le champ \mathbf{B}_0 . En prenant la trace du produit de I.12 avec, respectivement, $\gamma\hbar I_x$, $\gamma\hbar I_y$ et $\gamma\hbar I_z$, on obtient les équations différentielles moyennes dites équations de Larmor :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{I.33})$$

Dans ce cas simple sans autre hamiltonien que \mathcal{H}_0 , on retrouve l'effet classique appelé précession de Larmor : l'aimantation précesse autour de \mathbf{B}_0 à la fréquence ν_0 .

On a vu aux paragraphes précédents que :

- le déplacement chimique, pour une aimantation résultant d'une distribution de spins homonucléaires, a pour seul effet de décaler la fréquence globale d'un terme $\omega_{\text{dc}}/2\pi$;
- une impulsion radiofréquence appliquée à la résonance et d'intensité fréquentielle $\omega_1/2\pi$ et d'axe Ox engendre une précession de \mathbf{M} autour de cet axe et à cette même fréquence ;
- La relaxation est responsable de la décroissance exponentielle des aimantations, en T_1 pour M_z , et en T_2 pour M_x et M_y ;
- l'amortissement cohérent ajoute une terme dérivatif $-\frac{M_{\perp}^2}{M_0 T_r}$ dans l'équation d'évo-

lution de M_z (les modifications de \dot{M}_x et \dot{M}_y sont écrites ci-après).

Ces quelques remarques permettent d'écrire le système non-linéaire dit de Bloch, comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_x}{dt} = (\omega_0 - \omega_{\text{dc}})M_y - \frac{M_x M_z}{M_0 T_r} - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega_{\text{dc}})M_x - \omega_1 M_z - \frac{M_y M_z}{M_0 T_r} - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} = \omega_1 M_y - \frac{M_{\perp}^2}{M_0 T_r} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \end{array} \right. \quad (\text{I.34})$$

On reviendra en VI sur les solutions analytiques de ce système dans le cas où T_1 est très grand devant T_2 et T_r [10].

Chapitre II

Les effets dipolaires cohérents en RMN des liquides

Les effets des couplages dipolaires intermoléculaires - hormis la relaxation - sur la dynamique des spins sont généralement négligés dans la description classique de la RMN en phase liquide. Cependant, certains comportements [11, 12] exclusivement dus aux couplages dipolaires à longue distance (distance grande devant la distance de diffusion moyenne d'une molécule sur un temps de l'ordre de T_1 ou T_2) dans l'échantillon requièrent la prise en compte de ces derniers. On considérera pour la suite principalement le modèle idéal d'une seule espèce de molécule, avec un unique spin I_i porté par la molécule i .

II.1 Champ et moments de l'interaction dipolaire

Le champ dipolaire moyen

Nous avons décrit en Eq. I.23 la forme de l'hamiltonien d'interaction dipolaire tronqué entre deux spins I_i et I_j . La somme des interactions du spin I_i avec tous les spins $I_{j \neq i}$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\text{dip}}^i = -\frac{\mu_0}{4\pi\hbar} \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{u}_{ij})(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{u}_{ij})}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^3} \quad (\text{II.1})$$

$$= -\frac{1}{\hbar} \mathbf{m}_i \cdot \left(\frac{\mu_0}{\pi} \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{u}_{ij})\mathbf{u}_{ij}}{||\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i||^3} \right) \quad (\text{II.2})$$

Cette interaction peut encore s'écrire sous la forme du produit scalaire entre \mathbf{m}_i et un champ vectoriel $\mathbf{B}_d^i(\mathbf{r} = \mathbf{r}_i)$ défini comme :

$$\mathbf{B}_d^i(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{\pi} \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{m}_j - 3(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{u})\mathbf{u}}{||\mathbf{r}_j - \mathbf{r}||^3} \quad (\text{II.3})$$

avec $\mathbf{u} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}$. On retrouve alors

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = -\frac{1}{\hbar} \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_d^i(\mathbf{r} = \mathbf{r}_i)$$

$\mathbf{B}_d^i(\mathbf{r})$ est donc un champ local, égal à la somme des champs dipolaires créés par chaque spin $I_{j \neq i}$ au point \mathbf{r} . Comme dans notre cadre d'étude tous les spins I_i sont identiques de rapport gyromagnétique γ , nous pouvons appliquer les résultats de la théorie du magnétisme de Weiss. Même s'il ne peut pas être nommé champ « démagnétisant¹ » comme c'est généralement le cas pour une matière aimantée classique, il en conserve les principales caractéristiques géométriques.

En particulier, si le volume V contenant les spins est de forme ellipsoïde et que le milieu est homogène, $\mathbf{B}_d^i(\mathbf{r})$ est uniforme sur tout V . Pour $\mathbf{r} \in V$, il ne dépend donc ni de i ni de \mathbf{r} . On peut donc définir le champ dipolaire moyen \mathbf{B}_d :

$$\forall i, \forall \mathbf{r} \in V \quad \mathbf{B}_d = \mathbf{B}_d^i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.4})$$

La théorie du champ démagnétisant nous apprend également qu'une telle distribution ellipsoïde de contributions dipolaires crée un champ \mathbf{B}_d qui dépend uniquement d'un facteur géométrique ξ donné par les valeurs relatives des axes de l'ellipsoïde, et dont les valeurs et abaqes sont tabulées en [14]. En pratique, ξ varie entre -0,5 et 1 selon la forme de l'ellipsoïde. L'échantillon liquide de RMN classique, est assimilable à un ellipsoïde de forme très allongée selon l'axe du champ de l'aimant. On peut donc en très bonne approximation supposer \mathbf{B}_d comme uniforme dans tout l'échantillon, avec un facteur ξ associé égal à -0,5.

\mathbf{B}_d est toujours colinéaire et de sens opposé à l'aimantation \mathbf{M} qui le crée, de plus sa norme vaut :

$$B_d = |\gamma| \hbar \mu_0 n |P| \xi \quad (\text{II.5})$$

Dans le référentiel du laboratoire Ox, Oy, Oz où, en première approximation, \mathbf{M} est soumise à la précession de Larmor autour de \mathbf{B}_0 ce champ a donc une composante fixe selon Oz : $\mathbf{B}_d \cdot \mathbf{e}_z$ et une composante transversale tournant à la même fréquence que \mathbf{M}_\perp . La composante fixe s'ajoute donc à \mathbf{B}_0 et vient donc modifier la fréquence de rotation de \mathbf{M} autour de Oz . Le décalage de fréquence² dû au champ dipolaire s'écrit donc :

$$\omega_d = -\frac{3}{2} \xi \gamma B_d \quad (\text{II.6})$$

Les moments de l'interaction dipolaire

Du fait des différentes troncatures expliquées en I.3.3, les différents moments $\mathcal{M}_k^{(i)}$ de l'interaction dipolaire d'un spin I_i peuvent être définis³ comme :

$$\mathcal{M}_k^{(i)} = \sum_j \delta_{ij}^k \quad (\text{II.7})$$

¹Un tel champ n'est en toute rigueur défini que pour une aimantation à l'équilibre avec le champ extérieur appliqué (ici \mathbf{B}_0), et en dépend donc linéairement [13]§1. Le champ $\mathbf{B}_d^i(\mathbf{r})$ défini ici a toujours un sens, équilibre ou pas.

²le facteur 3/2 est dû au fait qu'on observe des spins tous identiques. cf. Réf.[15] par exemple.

³La littérature associée, notamment Réf. [16], les désigne en fait sous le terme de « moments dipolaires réduits ».

où l'on peut prendre, pour simplifier l'écriture, $\delta_{ii} = 0$. L'uniformité du champ dipolaire sur un échantillon RMN assimilable à un ellipsoïde implique que $\mathcal{M}_1^{(i)}$ est en fait indépendant de l'indice i :

$$\mathcal{M}_1 = \sum_j \delta_{ij} = -\gamma B_d \quad (\text{II.8})$$

\mathcal{M}_1 est donc proportionnel au décalage fréquentiel dipolaire, ou encore à la polarisation P , et à la concentration n . Il est aussi dépendant de l'orientation de l'aimantation dans l'espace du fait du facteur géométrique ξ .

Le calcul des différents moments dipolaires à des ordres de plus en plus élevés permet de définir à chaque fois plus précisément l'aspect de la raie dipolaire d'un échantillon. Il a fait l'objet de plusieurs écrits surtout dans le domaine des solides où \mathcal{M}_2 est beaucoup plus important. Par exemple, la Réf. [16] donne l'expression du \mathcal{M}_2 dans un solide en fonction de la polarisation :

$$\mathcal{M}_2(P) = \mathcal{M}_2^0 \cdot (1 - P^2) \quad (\text{II.9})$$

Le second moment est associé à la largeur de raie due aux interactions dipolaires ; ainsi, la formule II.9 indique que la polarisation a tendance à affiner la raie de résonance d'une espèce. On verra au contraire qu'en phase liquide, à haute polarisation – pour des raisons différentes – cet effet a tendance à s'inverser [5, 15].

Les premiers moments permettent donc de décrire partiellement la résonance d'une aimantation.

II.2 Les effets dipolaires à longue distance

II.2.1 Les causes physiques de ces comportements

Un mouvement brownien entraînant une annulation incomplète des couplages

En phase liquide, le mouvement brownien réoriente en permanence les vecteurs intermoléculaires. La valeur du couplage dipolaire entre deux spins portés par des molécules proches, donnée en I.23, est donc non seulement souvent beaucoup plus faible en valeur extrême que pour deux spins de la même molécule, mais elle est aussi moyennée à 0 rapidement du fait de la dépendance temporelle de θ et ϕ . Ces deux derniers points permettent donc de négliger toute interaction cohérente entre deux molécules suffisamment proches pour lesquelles, donc, le mouvement brownien peut être considéré comme « efficace ».

Les molécules situées à une distance r de la molécule i sont en nombre proportionnel à $r^2 dr$, alors que le couplage dipolaire entre leur spin et le spin I_i est proportionnel à r^{-3} . L'intégration spatiale de l'amplitude de ces couplages dans l'angle solide $d\Omega$ sur une couronne comprise entre les distances $r = a$ et $r = b$ autour de I_i n'a pas de sens physique à proprement parler mais sa valeur proportionnelle à $\ln(b/a)$ permet d'estimer que, comme pour un échantillon solide, les contributions des spins compris entre 1 nm et 3 nm sont aussi importantes dans le calcul par perturbation que celles des spins distants de 1 nm à 3 nm. En outre, toutes ces molécules éloignées d'un spin I_i donné sont extrêmement nombreuses et peuvent être considérées comme figées, le mouvement brownien ne modifiant

que très peu l'orientation par rapport à \mathbf{B}_0 des vecteurs internucléaires les reliant à I_i . Les spins de ces molécules engendrent ainsi chacun un couplage dipolaire certes très faible sur le spin I_i , mais constant. Du fait de la nécessité de prendre en compte ces couplages intermoléculaires, il est donc impossible de se ramener au formalisme usuel de la RMN en phase liquide, dit de la « molécule moyenne », présenté en I.2.2.

Par ailleurs, la nature de cette interaction dipolaire distante se doit d'être totalement différenciée par son caractère non aléatoire des couplages présents dans la théorie de la relaxation. Cette partie statique de l'hamiltonien dipolaire peut donc être retranchée par passage à la représentation interaction afin de ne garder dans $\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_1(t)$ (cf. I.27) que la partie aléatoire et responsable de la relaxation.

Une polarisation non négligeable

La polarisation - donc la température de spins T_s - influe aussi sur l'apparition d'effets dipolaires dus aux couplages longue distance en phase liquide. Considérons pour nous en persuader un petit volume dV d'échantillon. Il contient ndV spins. Pour un spin (dipôle) situé suffisamment loin de dV pour pouvoir recourir à un modèle continu, d'un point de vue classique, le champ magnétique dipolaire émanant de cet élément de volume sera donc proportionnel à $nPdV$, de même que la somme des couplages entre le spin considéré et les spins inclus dans dV . Ce schéma simple explique bien pourquoi les effets dipolaires, longtemps inobservables expérimentalement du fait de la faiblesse de la polarisation des échantillons à l'étude, ont souvent été négligés par le passé.

II.2.2 Les problèmes formels associés

Espace d'écriture de la matrice densité

La matrice densité ne peut donc être réduite à un petit espace de Liouville indépendant de N , et doit au contraire être écrite sur les dimensions de $\mathcal{L}(\mathbb{H})$, espace des applications linéaires de \mathbb{H} dans lui-même. Négligeons dans un premier temps la relaxation ; dans ce cas, en l'absence de couplage spins-réseau, la polarisation du système de spins reste constante. Sa température de spin $T_s = \hbar/k\beta_s$ est distincte de la température T du réseau, et elle est définie en fonction de la polarisation P comme indiqué en II.10.

$$T_s = \frac{\hbar\omega_0}{2k}(\operatorname{arctanh}P)^1 \quad (\text{II.10})$$

On peut écrire la matrice densité dans cet état métastable, en partant de I.13, sous la forme

$$\rho_{\text{eq}} = \left(2 \cosh \frac{\beta_s \omega_0}{2}\right)^{-N} \prod_i e^{-\beta_s \omega_0 I_z^i} \quad (\text{II.11})$$

La formule précédente peut se simplifier considérablement pour des spins $I=1/2$:

$$\forall k \geq 0, (I_z^i)^{2k} = 2^{-2k} \mathbf{1}_i, (I_z^i)^{2k+1} = 2 \times 2^{(-2k+1)} I_z^i$$

Donc en développant chaque exponentielle dans la formule II.11 puis en séparant les puissances paires et impaires :

$$\rho_{\text{eq}} = \left(2 \cosh \frac{\beta_s \omega_0}{2}\right)^{-N} \prod_{i=1}^N \sum_{k=0}^{+\infty} \left(\frac{\beta_s \omega_0}{2}\right)^{2k} \mathbf{1} - 2 \left(\frac{\beta_s \omega_0}{2}\right)^{2k+1} I_z^i$$

soit encore après simplification par $\cosh^N \frac{\beta_s \omega_0}{2}$:

$$\rho_{\text{eq}} = 2^{-N} \prod_i (\mathbf{1} - \mathcal{J} I_z^i) \quad (\text{II.12})$$

où

$$\mathcal{J} = 2 \tanh \frac{\beta_s \omega_0}{2} \quad (\text{II.13})$$

et $\mathbf{1}$ est l'opérateur-unité de $\mathcal{L}(\mathbb{H})$.

La non-linéarité due aux basses températures de spin

La théorie usuelle de la RMN en phase liquide considère des échantillons de spins macroscopiques et pris à la température ambiante $T_0 = 300$ K ($\beta_0 = \hbar/kT_0$). Dans ce cas, l'argument des exponentielles dans la formule II.11 est de norme très inférieure à 1 : en effet, pour l'espèce ^1H dans un champ de 11,7 T, le facteur $\beta_0 \omega_0 = 8 \cdot 10^{-5}$. Cette haute température permet donc de ne conserver que les ordres 0 et 1 en $\beta \omega_0$ pour $\beta \ll \omega_0^{-1}$:

$$\rho_{\text{eq}}^{\text{HT}} = 2^{-N} \left(\mathbf{1} - \mathcal{J} \sum_i I_z^i \right) \quad (\text{II.14})$$

avec en ce cas-là $\mathcal{J} \approx \beta \hbar \omega_0$. Cette approximation permet de calculer l'évolution de $\rho(t)$ même pour des séquences de plusieurs dizaines d'impulsions lorsqu'on y adjoint le formalisme de molécule unique. Par contre, une telle troncature annule les effets dipolaires intermoléculaires.

Cependant, comme on l'a vu dans la section précédente, il est nécessaire d'atteindre de basses températures de spin pour observer ou exacerber les effets dipolaires à longue distance (au moins pour les espèces diluées). Dans le cas du xénon hyperpolarisé utilisé pour les expériences décrites par la suite, on atteint des polarisations hors-équilibre de $P \approx 15 - 25\%$, soit des températures de spin T_s de l'ordre de 10 à 20 millikelvin, dans un champ de 11,7 T. Avant toute relaxation vers sa valeur d'équilibre, le facteur $\beta \omega_0$ de ^{129}Xe est alors de l'ordre de 0,5. L'approximation à l'ordre 1 de ρ_{eq} écrite en II.14 n'est donc en aucun cas valable. Par exemple, l'effet Goldman-Desvaux [11] ou l'effet CRAZED [17, 18] ne peuvent être décrits en utilisant l'écriture de la matrice densité initiale sous la forme II.14 au lieu de sa forme non linéarisée. Le facteur concentration est de plus essentiel dans ces deux cas.

Ainsi, la description des effets dipolaires à longue distance requiert un formalisme extrêmement lourd : espace tensoriel de 4^N dimensions pour ρ , développement limité des

fonctions exponentielles matricielles dans II.11 à l'ordre 2 ou plus... Il est donc indispensable de passer par une méthode de simplification pour exploiter ce formalisme mis en place ; divers procédés ont déjà été élaborés pour y parvenir, que nous détaillerons dans le paragraphe suivant.

II.3 Traiter les couplages à longue distance

Par la suite, nous ferons l'hypothèse moins restrictive que T_1 est très long devant les temps d'évolution des différentes cohérences. Par conséquent, la matrice densité présentée en II.11 reste bien valable pour des temps inférieurs à T_1 . Ceci revient en fait à supposer que la matrice densité commute avec l'hamiltonien Zeeman.

L'évolution de la matrice densité totale nous permet de décrire exactement la dynamique des spins de l'échantillon. Si l'on néglige toutes les corrélations entre spins, on peut écrire $\rho(t)$ sous la forme totalement factorisée II.15, où $\sigma_i(t)$ est la matrice densité réduite à l'espace $\mathcal{L}(\mathbb{H}_i)$. Il est possible que $\rho(t)$ adopte une forme factorisée de façon anecdotique, donc pour des temps t bien précis – et non tout au long de son évolution –, c'est le cas notamment dans l'état de régime décrit par l'équation II.11, ou immédiatement après une impulsion radiofréquence idéale émise à la fréquence de résonance des spins [17, 19].

$$\rho(t) = \sigma_1(t) \otimes \sigma_2(t) \otimes \cdots \otimes \sigma_N(t) \quad (\text{II.15})$$

Cela dit, des corrélations existant entre les spins du fait des couplages dipolaires, la matrice densité se présente en général sous une forme développée [17], c'est-à-dire sous la forme d'une somme de cohérences pondérée par des coefficients tout à fait générale, et qui n'admet pas d'écriture tensorielle. On reviendra sur les hypothèses d'inexistence de corrélations entre spins dans l'échantillon en II.4.4, et sur les différents traitements proposés dans la littérature pour rendre compte de ses effets sur $\rho(t)$.

Les positions de chaque molécule de l'échantillon forment un ensemble de $3N$ variables aléatoires, qu'on notera $x_i(t)$, $y_i(t)$ et $z_i(t)$ pour la molécule i dans le référentiel du laboratoire. En outre, un grand nombre de couples de cet ensemble de fonctions possèdent des corrélations non nulles du fait des chocs élastiques entre molécules. Contrairement au formalisme de la RMN de l'état solide qui présuppose une matrice rigide, l'hamiltonien dipolaire en phase liquide \mathcal{H}_{dip} est donc une fonction aléatoire dépendant de chacune de ces variables :

$$\mathcal{H}_{\text{dip}} = \mathcal{H}_{\text{dip}}(t, \alpha_i(t)), \forall i \in [1, N], \forall \alpha \in \{x, y, z\}$$

C'est donc également le cas pour les opérateurs \mathcal{H} et ρ . On voit donc que, si l'on considère individuellement chaque molécule afin de prendre en compte tous les couplages dipolaires intermoléculaires dans l'échantillon, le calcul de $\rho(t)$ qui s'ensuivra ne pourra avoir qu'une signification statistique vis-à-vis de ces différentes variables aléatoires.

Dans les sous-sections qui suivent, on présentera deux approches déjà présentées dans la littérature, respectivement par J. JEENER et W. WARREN en chefs de file. Nous discuterons dans la partie V un troisième traitement des effets dipolaires basé sur les fonctions de corrélation des couplages dipolaires intermoléculaires.

II.3.1 La vision « semi-classique »

Un premier procédé [18, 19], décrit en détail entre autres par J. JEENER pour arriver à une telle évolution statistique consiste à abandonner la vision d'une matrice densité totale et à utiliser les valeurs macroscopiques classiques du champ dipolaire et de radiation damping. On considère l'ensemble des $\sigma_i(t)$, matrices densités individuelles qu'on peut exprimer chacune sur la base de \mathbb{I}_i seulement. On peut alors réaliser la moyenne statistique de σ_i sur toutes les réalisations possibles du mouvement brownien. Les grandeurs obtenues sont notées classiquement $\overline{\rho_i(t)}$ et vérifient toujours le système :

$$\forall i \in [1, N], \quad \frac{\partial}{\partial t} \overline{\sigma_i(t)} = -i \left[\mathcal{H}_{0i} - \mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{B}_d(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}_{r.d.}(t)), \overline{\sigma_i(t)} \right] \quad (\text{II.16})$$

L'opérateur moyen présent dans la première partie du commutateur respecte les critères d'un opérateur hamiltonien, et de même $\overline{\sigma_i(t)}$ présente tous les caractères formels d'une matrice densité malgré le passage à la moyenne [19]. Le système précédent échappe à la résolution classique d'un système de von Neumann [1, 18] pour plusieurs raisons, notamment, car les champs macroscopiques \mathbf{B}_d et $\mathbf{B}_{r.d.}$ - donc également l'hamiltonien \mathcal{H}_0^i - sont des observables qui dépendent explicitement des $\overline{\sigma_i(t)}$, ce qui rend le système non-linéaire. Cela dit, si l'on connaît *exactement* la condition initiale $\{\overline{\sigma_i(t_0)}\}$, le système peut être linéarisé, et devient théoriquement soluble pour cet ensemble donné de conditions initiales uniquement. En l'état, le système est donc constitué de N équations à N inconnues, et les dépendances temporelles dues au mouvement brownien sont annihilées par le passage à la moyenne.

Lorsque les variations du champ \mathbf{B}_0 et de la densité de molécules sont faibles à l'échelle de la distance intermoléculaire moyenne (cas d'une matrice semi-rigide), il est plus intéressant de passer à la limite continue en abandonnant la description spin par spin au profit d'une variable de position \mathbf{r} . Le nouvel opérateur ainsi défini $\rho(\mathbf{r}, t)$ réunit encore les critères d'une matrice densité. Pour un flux moyen nul en tout point mais en présence de diffusion brownienne, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -i [\mathcal{H}_{0i} - \mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{B}_d(\mathbf{r}, t) + \mathbf{B}_{r.d.}(t)), \rho(\mathbf{r}, t)] + D \Delta_{\mathbf{r}} (\rho(\mathbf{r}, t) - \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)) \quad (\text{II.17})$$

où i est l'indice d'une molécule quelconque proche de \mathbf{r} à l'instant t et D est la constante de diffusion dans le milieu de l'espèce chimique considérée, à la température T . ρ_{eq} dépend a priori de \mathbf{r} dans l'hypothèse d'un champ statique faiblement inhomogène.

Cette méthode « semi-classique » permet donc de rendre compte des différents effets dipolaires comme l'effet du champ dipolaire global sur chaque spin. Les couplages dipolaires individuels spin-spin sont cachés par cette définition macroscopique de \mathbf{B}_d (cf. II.3). Tel quelle, cette méthode ne requiert donc pas de définir des cohérences intermoléculaires.

D'autre part, le procédé de calcul décrit dans ce paragraphe requiert deux moyennes : une première effectuée sur l'ensemble des réalisations possibles du mouvement brownien, et une autre sur l'ensemble des molécules comprises dans un petit élément de volume dV autour de la position \mathbf{r} . L'une comme l'autre requièrent donc de définir (de manière explicite ou non) des limites et ensembles de sommation qui dépendent notamment de l'homogénéité du champ statique, de la température et du milieu chimique à l'étude.

La méthode a par contre l'avantage de la simplicité, et permet aussi bien (en prenant les traces de l'équation précédente $n\text{Tr}\{\mathbf{m}_i\dot{\rho}(\mathbf{r},t)\}$) de retrouver les équations de Bloch dans leur acception mésoscopique pour une aimantation dépendant à la fois du temps et de la position que de calculer l'évolution de cohérences plus complexes, contrairement à une approche entièrement basée sur les équations de Bloch classiques. C'est donc sur celle-ci que sont basées les méthodes de simulations numériques.

II.3.2 La méthode Warren : une matrice semi-rigide

Simplifier l'hamiltonien dipolaire

Une autre méthode, introduite entre autres par W.S. WARREN [17, 20] est fondée sur la remarque qu'à l'état liquide, la diffusion brownienne ne permet jamais que deux spins I_i et I_j portés par des molécules différentes interagissent de façon cohérente grâce à leur couplage dipolaire, autrement que pendant un temps très court [17] :

- $\delta_{ij}\tau \ll 1$ pour deux spins proches, τ étant le temps moyen de réorientation intermoléculaire.
- $\delta_{ij}\Delta t \ll 1$ pour deux spins éloignés, Δt étant l'intervalle de temps sur lequel se déroule l'expérience.

Cette remarque sur le couplage d'une paire de spins n'interdit pas par contre la possibilité d'existence de cohérences multi-spins intermoléculaires globales. Dans le cas considéré, c'est-à-dire sur des spins de molécules toutes différentes, aucun couplage individuel avec un spin I_j n'a donc d'effet prépondérant sur la dynamique d'un spin I_i quelconque, et seule la somme des couplages de I_i avec l'ensemble des spins est importante. Dans le cas d'un échantillon macroscopique contenant $N \approx 10^{15}$ spins, on choisit donc d'ignorer les paires de spins les plus proches, qui sont en petit nombre, et dont le couplage dipolaire, fortement dépendant du temps du fait du mouvement brownien, n'agit pas en moyenne.

La méthode consiste ainsi à ne garder dans l'hamiltonien dipolaire que les couplages à longue distance, qui peuvent être considérés comme indépendants du temps sur des échelles comparables à T_2 , en négligeant les oscillations aléatoires de ces couplages. Il faut donc définir une distance de coupure minimale r_0 en-deçà de laquelle le couplage entre deux spins I_i et I_j est moyenné par le mouvement brownien sur l'intervalle de temps de l'expérience Δt , et pour laquelle on négligera le couplage : $\delta_{ij}(r < r_0) = 0$. Il est donc à noter qu'au moins théoriquement, la valeur de r_0 qu'on choisit dépend du temps, contrainte difficilement contournable du fait de la non-stationnarité du mouvement brownien. Cela dit, les effets de l'hamiltonien dipolaire simplifié $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{\text{dip}}$ sur ρ ne dépendent pas de la valeur choisie pour r_0 [17] dès l'instant que la proportion de termes annulés reste négligeable (ce qui est typiquement vrai pour $r_0 \approx 10 \mu\text{m}$, valeur physiquement acceptable).

Intuitivement, on peut donc prévoir que cette simplification doit aboutir à la description d'un milieu possédant certains aspects de l'état solide et d'autres propriétés d'un milieu liquide :

- les cohérences entre spins éloignés sont possibles ; dans notre cas d'un échantillon liquide, on les définira comme cohérences intermoléculaires,
- au contraire, le spectre des spins de la matrice rigide ainsi définie, contrairement

à un solide, n'est pas soumis à l'élargissement de raie dû aux couplages dipolaires entre spins proches,

- tous les couplages étant considérés constants, la relaxation dipolaire, intrinsèquement due à la variation temporelle des couplages entre spins distants (*cf.* I.29), devient inopérante.

Simplifier la matrice densité

L'hamiltonien réduit \mathcal{H}' qui résulte des simplifications précédentes a la caractéristique essentielle d'être indépendant de t . La donnée des positions initiales des molécules et de $\rho(t=0)$ permet donc de définir exhaustivement l'évolution de chacune des cohérences. Cela permet en outre d'écrire la dérivation de l'équation de Liouville-von Neumann I.12 par rapport à t sous la forme suivante :

$$\dot{\rho}(t) = -[\mathcal{H}', [\mathcal{H}', \rho(t)]] \quad (\text{II.18})$$

et de manière générale à l'ordre n de dérivation :

$$\rho^{(n)}(t) = (-i)^n [\mathcal{H}', [\mathcal{H}', \dots [\mathcal{H}', \rho(t)]] \dots] \quad (\text{II.19})$$

où n commutateurs sont imbriqués successivement. Le développement de $\rho(t)$ en série de Taylor en $t=0$ s'écrit donc

$$\rho(t) = \sum_n \frac{(it)^n}{n!} [\mathcal{H}', \dots [\mathcal{H}', \rho(t=0)]] \quad (\text{II.20})$$

L'évolution de ρ étant linéaire par rapport à la condition initiale $\rho(t=0)$, on peut donc calculer indépendamment l'évolution de chaque cohérence pour reconstruire l'évolution d'une superposition donnée de cohérences $\rho(t=0)$.

Il reste maintenant à définir les cohérences jouant un rôle dans l'évolution des cohérences observables, autrement dit, le plus petit ensemble possible de coefficients de ρ dont le calcul est nécessaire. La troncature de l'hamiltonien dipolaire présentée en I.3.3 est faite de telle façon que \mathcal{H}_{dip} commute avec l'hamiltonien Zeeman donc avec l'opérateur $\sum I_z^i$. Ainsi, les effets dipolaires considérés conservent l'énergie Zeeman d'une matrice $\rho(t)$ donnée et ne peuvent influencer sur $\langle I_z \rangle$. Donc, pour le présent calcul, seules les cohérences intervenant dans la création ou la destruction des opérateurs transversaux après un ordre n quelconque de commutations avec $\mathcal{B}'_{\text{dip}}$ doivent être conservées.

Les critères de sélection et de coupure de l'hamiltonien sont décrits par Warren en Réf.[17] et revues en Réf. [20]. On en rappelle ici les principaux résultats :

- (1) tout terme en $\mathcal{J}^2 \sum \delta_{ij}^2$ et d'ordre supérieur peut être négligé du fait de la petitesse de chaque couplage direct individuel $|\delta_{ij}t|_{\text{max}} \ll 1$
- (2) seules les cohérences de type $I_{\pm}^i I_z^j I_z^k I_z^l \dots$ à n spins et 1 quantum, peuvent produire des cohérences observables de type I_{\pm} , au bout de $n-1$ commutations avec $\mathcal{H}'_{\text{dip}}$.
- (3) si $I_{\pm}^i I_z^j I_z^k I_z^l \dots$ est une cohérence à n spins, seul le chemin le plus court vers I_{\pm} (donc celui comprenant $n-1$ commutations enlevant chaque fois un ordre à la cohérence) doit être conservé.

Supposons qu'après une impulsion courte ($B_1 \gg B_d$) autour de l'axe Oy et d'angle final θ , en partant de ρ_{eq} présentée en II.12 - donc sans l'hypothèse de haute température - la matrice densité à $t = 0$ se présente sous la forme :

$$\rho(t=0) = \rho_{\theta y} = 2^{-N} \prod_i (\mathbf{I}_i - \mathcal{J} \cos \theta I_z^i - iJ \sin \theta I_x^i) \quad (\text{II.21})$$

Toutes les cohérences de la forme introduite dans le point (1) ci-dessus sont a priori présentes dans la nouvelle matrice densité, avec toutes des coefficients dépendant exclusivement de leur ordre n , soit $-2^{-N} \mathcal{J}^n (-\cos \theta)^{n-1} \sin \theta$. Les règles de chemin et de sélection présentées ci-dessus permettent par ailleurs d'affirmer qu'une cohérence d'ordre n n'interviendra que dans le calcul de la $(n-1)$ -ème dérivée de $\rho(t)$ dans le développement en série de Taylor II.20.

Les règles énumérées précédemment nous permettent donc de définir $\rho_1(t)$, projection de ρ sur le sous-espace des cohérences d'ordre n à 1 quantum :

$$\rho_1(t) = -2^{-N} \mathcal{J} \sin \theta \sum_i \left[I_x^i \cos \left(-\mathcal{J}t \cos \theta \frac{3}{2} \sum_j \delta_{ij} + \omega_0 t \right) + I_y^i \sin \left(-\mathcal{J}t \cos \theta \frac{3}{2} \sum_j \delta_{ij} + \omega_0 t \right) \right] \quad (\text{II.22})$$

Cette méthode permet donc de calculer de façon simplifiée l'évolution de la FID après un nombre quelconque d'impulsions, et permet de caractériser certains effets exclusivement dus aux couplages dipolaires à longue distance dans l'échantillon. Cherchant par exemple à évaluer $\langle M_+ \rangle$:

$$\langle M_+ \rangle = -N \mathcal{J} \sin \theta e^{i\omega_0 t - i\frac{3}{2} \mathcal{J} \cos \theta \mathcal{M}_1 t}$$

on voit bien apparaître l'effet décrit par Edzes [12] : la fréquence centrale du pic change en fonction de l'angle θ de l'impulsion initiale. Par contre, pour une séquence de plusieurs impulsions, on ne peut négliger les cohérences à plusieurs quanta que pour l'évolution de ρ après la dernière impulsion.

La méthode présentée a donc l'avantage de prédire de façon assez simple l'évolution de la FID après une séquence d'impulsions [21], mais ne permet pas d'incorporer formellement la relaxation dipolaire. En outre, l'amortissement cohérent, dont on n'a pas tenu compte dans ce chapitre, complique fortement le calcul et fait notamment tomber la règle de sélection (2). D'autre part, l'effet des couplages dipolaires durant une impulsion est ici négligé, ce qui a peu d'importance en pratique pour une séquence RMN usuelle, mais cette remarque deviendra importante dans le cas des masers spontanés - où le passage dans le plan transversal se fait sous l'impulsion du champ de radiation damping, α , largement inférieur en norme à une impulsion radiofréquence émise par l'amplificateur du spectromètre - ou pour l'expérience PIDER, cas pour lesquels les effets dipolaires pendant le passage dans le plan transversal ne peuvent être négligés.

II.4 Quelques effets connus

Depuis une quinzaine d'années apparaissent, dans les résultats de certaines expériences, des effets visibles des couplages dipolaires à longue distance entre spins d'un échantillon

en phase fluide. A chaque fois, l'aimantation volumique due à une forte concentration et/ou une forte polarisation est un critère majeur quant à la prégnance de ces effets.

II.4.1 Les échos dipolaires multiples

L'observation d'échos dipolaires multiples a été réalisée pour la première fois en 1979 [22] dans un échantillon de ^3He cristallisé. En l'absence d'effets dipolaires collectifs, la séquence décrite en figure II.1 devrait générer, dans un gradient de champ constant, un unique écho. Or en présence d'un champ dipolaire intense, le gradient refocalise le champ dipolaire local à intervalles de temps réguliers, créant des échos successifs comme on peut le remarquer en figure II.2.

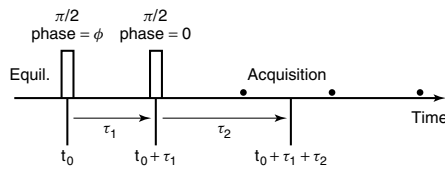


FIG. II.1 — D'après [19]. Séquence permettant d'obtenir des échos dipolaires pour des échantillons suffisamment concentrés. Les • indiquent les temps auxquels apparaissent les échos successifs.

Chaque écho n indique la présence dans la matrice identité avant la deuxième impulsion de cohérences intermoléculaires à n quanta. La hauteur du n -ième écho est proportionnelle à $J_n(n\gamma B_d \tau_1)$: cette modulation est clairement visible sur la figure II.2.

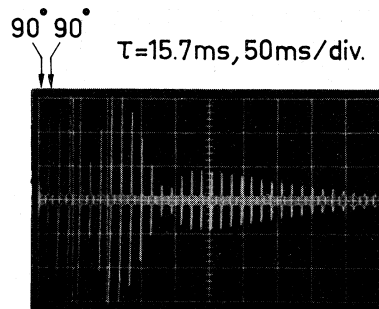


FIG. II.2 — D'après [22]. Echos dipolaires dans ^3He solide observés par G. DEVILLE et al. en 1979.

II.4.2 Le regroupement spectral

Le regroupement spectral a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par l'équipe de P.-J. NACHER dans le cas de ^3He hyperpolarisé et dissous dans ^4He

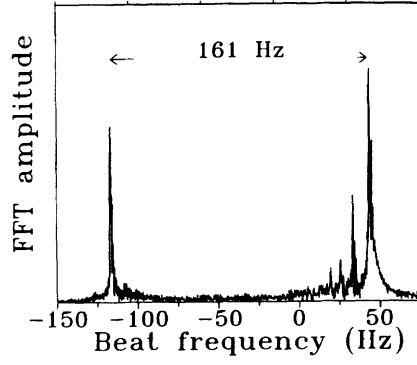


FIG. II.3 – D’après [26]. Spectre obtenu après une impulsion d’angle $\pi/32$ pour un échantillon de ^3He hyperpolarisé ($P \approx 56\%$) et dissous dans ^4He . Les pics fins se détachant de l’enveloppe du spectre sont caractéristiques du phénomène de regroupement spectral ou « spectral clustering ».

liquide [23, 24], puis dans le cas de ^{129}Xe hyperpolarisé liquide [25]. La figure II.3 montre un exemple de regroupement spectral obtenu pour un échantillon de ^3He hyperpolarisé.

Plus généralement, cet effet est en théorie observable en réponse à des petites impulsions (typiquement $\theta < 30^\circ$) dès l’instant où le système à l’étude génère un champ dipolaire (homogène ou non) comparable ou supérieur aux variations du champ $\mathbf{B}_0(r)$ sur l’échantillon [27]. Dans ce cas, le spectre ne reflète plus simplement la convolution des distributions dipolaire et Zeeman. Le phénomène en question est de plus chaotique en ce sens qu’il dépend très fortement des conditions initiales d’inhomogénéité du champ $\mathbf{B}_0(r, t = 0)$. Cet affinement local de l’enveloppe du spectre correspond à l’apparition de modes spatiaux dans l’échantillon : des sous-ensembles de spins arbitrairement éloignés se mettent à précesser de manière cohérente à la même fréquence. Ces modes spatiaux qui apparaissent après l’impulsion sont systématiquement stables pour des angles $\theta \leq \pi/4$, mais peuvent devenir instables pour des impulsions plus grandes selon la diffusion : on assiste alors non seulement au regroupement spectral, mais aussi à une modification du T_2 apparent selon l’angle d’impulsion θ . Plus θ est grand, plus le signal décroît rapidement [26].

L’existence et la longévité de ces modes spatiaux après l’impulsion est étroitement reliée à la valeur moyenne de $\|\mathbf{B}_d\|$ sur l’échantillon, donc à P qui est linéaire par rapport à cette dernière variable (tout au moins dans l’approximation du champ moyen). Les simulations de J. JEENER présentées en figure II.4 illustrent bien la dépendance de l’effet de regroupement spectral vis-à-vis de l’intensité du champ dipolaire \mathbf{B}_d .

Le traitement théorique de cet effet, effectué par J. JEENER [19, 27] requiert de passer à la limite continue : les spins situés dans un volume dV autour de \mathbf{r} sont pris en compte de manière classique et pris en moyenne dans des petits éléments (ou « voxels ») de volume d’aimantation $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$. L’effet de regroupement spectral, conséquence conjointe des inhomogénéités du champ \mathbf{B}_0 et du champ dipolaire créé par l’aimantation, est donc un effet purement classique qui ne requiert pas de formalisme quantique.

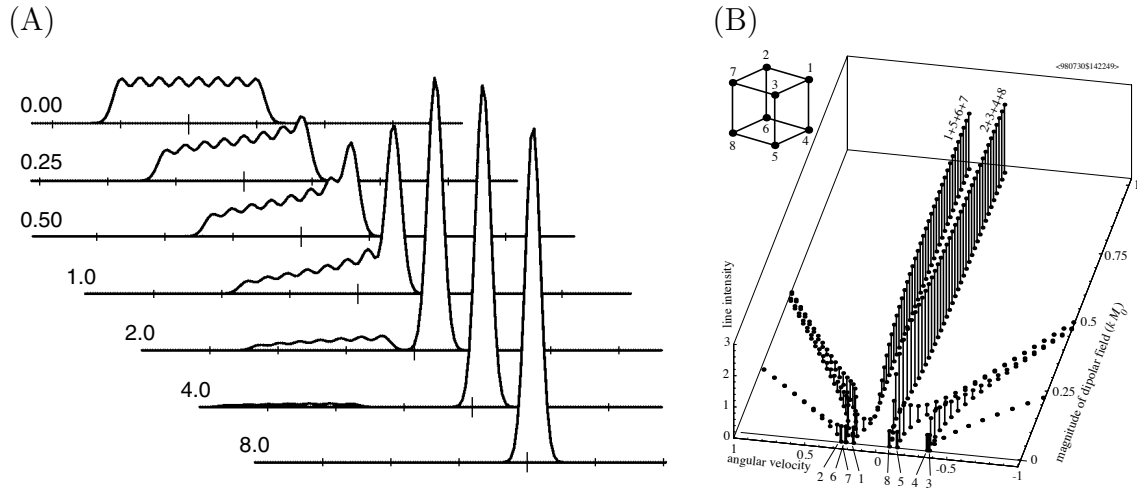


FIG. II.4 – (A) – D’après [19]. Simulation de la suppression de l’élargissement dû à l’inhomogénéité de B_0 par le regroupement spectral. La valeur $B_d/\Delta B_0$ est indiquée à gauche des spectres. (B) – D’après [27]. Simulation des fréquences de rotation pour un modèle de huit spins placés sur les coins d’un cube. Le regroupement spectral est visible ici par la disparition de certaines fréquences, pour un champ dipolaire croissant, au profit des deux fréquences centrales.

II.4.3 L’expérience razed

L’expérience n Q-CRAZED fut inventée par l’équipe de W. S. WARREN. Elle a pour but de mettre en évidence la création par une impulsion d’angle θ quelconque de cohérences à n quanta intermoléculaires. La séquence utilisée, illustrée en II.5, est celle d’un COSY modifiée par l’ajout d’une paire de gradients de coefficients $(1, n)$ autour de la deuxième impulsion $\pi/2$.

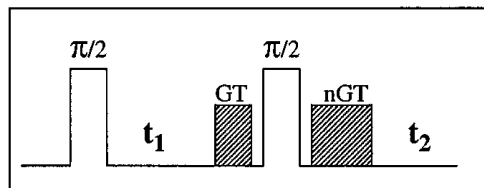


FIG. II.5 – D’après [28]. Séquence d’impulsions et de gradients de l’expérience n Q-CRAZED, sélectionnant les cohérences intermoléculaires à n quanta. Pour $n \neq 1$ (écho de gradient), aucun signal n’est attendu par la théorie usuelle de la RMN.

Cette expérience date de la découverte en 1993 de pics croisés sur un spectre 2D suggérant des cohérences intermoléculaires entre la biomolécule à l’étude et l’eau utilisée comme solvant [29]. La figure II.6 montre ces pics croisés résultant d’une séquence 2Q-CRAZED appliquée à un échantillon de fibronectine dans l’eau. Il est intéressant de noter

que pour peu qu'on abandonne l'approximation de haute température – donc en prenant à l'équilibre la forme ρ_{eq} donnée en II.12, il est possible de calculer par la méthode exposée en II.3.2 l'évolution de $\langle M_+ \rangle(t)$ [28]. Cela dit, le traitement quantique n'est pas indispensable pour retrouver ces résultats [19, 28]. Les deux méthodes donnent pour l'expérience 2Q-

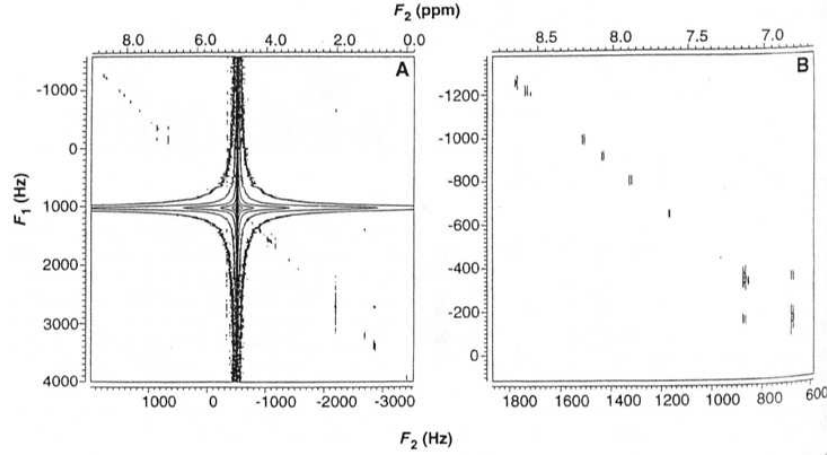


FIG. II.6 – D'après [29]. A – Spectre 2Q-CRAZED d'un échantillon de fibronectine dans de l'eau. Les pics croisés sont caractéristiques de cohérences intermoléculaires à 2 quanta solvant-soluté. B – Agrandissement du premier quadrant de A.

CRAZED l'évolution de $\langle M_+ \rangle(t)$ en :

$$\langle M_+ \rangle(t_1, t_2) = iM_0 e^{-i2\Delta\omega t_1} e^{i\Delta\omega t_2} \frac{J_2(2\alpha t_2)}{\alpha t_2} \quad (\text{II.23})$$

où α est un paramètre dépendant de l'orientation de l'axe du gradient par rapport à \mathbf{B}_0 ainsi que du rapport $1/\gamma\mu_0 M_0$, $\Delta\omega$ est le décalage entre la fréquence de la porteuse et la fréquence de résonance des spins situés sur la tranche $z = 0$, et M_0 est l'aimantation avant la première impulsion. J_2 est la fonction de Bessel de type j d'ordre 2. Le calcul néglige en outre la relaxation longitudinale et transversale pendant le temps de mélange t_1 ainsi que la relaxation transversale pendant le temps d'évolution t_2 . L'évolution temporelle dans la dimension indirecte se fait à la pulsation $2\Delta\omega$ ce qui justifie l'appellation 2Q-CRAZED, expérience à 2 quanta.

Les cohérences intermoléculaires sont depuis utilisées en IRM notamment afin d'augmenter le contraste des images de certains tissus biologiques [30, 31], ou encore en RMN dans des champs inhomogènes [32].

II.4.4 L'effet Goldman-Desvaux

Cet effet a été observé pour la première fois par M. GOLDMAN et H. DESVAUX en 1996. Il montre la modification de la hauteur relative des pics sur le spectre RMN d'un doublet J après une impulsion d'angle θ variable, du fait du champ dipolaire présent dans l'échantillon.

Supposons que la molécule à l'étude ne possède plus un spin 1/2 unique comme on en a fait l'hypothèse au début de ce chapitre, mais qu'elle porte deux spins 1/2 I et S possédant un couplage scalaire d'amplitude J . I et S peuvent ou non être de même type (cas homo- ou hétéronucléaire). Les deux résonances du doublet correspondent dans la FID aux évolutions temporelles :

$$\begin{aligned}\langle I_+^i \rangle^{(1)}(t) &= \langle I_+^i (\frac{1}{2} + S_z) \rangle(t) \\ \langle I_+^i \rangle^{(2)}(t) &= \langle I_+^i (\frac{1}{2} - S_z) \rangle(t)\end{aligned}$$

Appelons \mathcal{M}_1^i le premier moment du couplage dipolaire du spin I_i vers tous les autres spins I_j :

$$\mathcal{M}_1^i = \sum_j \delta_{ij} \quad (\text{II.24})$$

et

$$b = \mathcal{M}_1 \langle I_z^j \rangle$$

après une impulsion d'angle θ , $\langle I_z^j \rangle$ vaut environ $-\beta\omega_0 \cos \theta/4$, ceci quel que soit l'indice j . On peut alors calculer le rapport des hauteurs des pics :

$$\frac{\langle I_+^i \rangle^{(1)}}{\langle I_+^i \rangle^{(2)}}(t) \approx \frac{1 + b/J}{1 - b/J}$$

et non 1 comme le prédit la théorie classique de la RMN. La figure II.7 illustre bien expérimentalement ce « déséquilibre » entre les résonances d'un doublet due aux effets dipolaires dans le cas d'un solvant organique. La description théorique de cet effet, présentée en Réf. [11], présuppose l'absence de corrélations, pour un échantillon possédant un très grand nombre de spins N , entre deux spins suffisamment éloignés. On rediscutera de cette hypothèse qui peut être sujette à caution dans le cas des basses températures de spins, ce qui peut introduire de grandes complications dans le calcul, notamment en invalidant l'hypothèse du champ moyen.

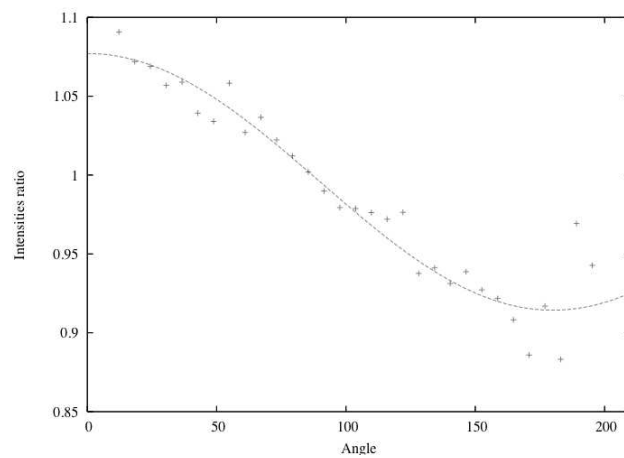


FIG. II.7 — D'après [11]. Variation avec l'angle θ de basculement de l'aimantation du rapport des intensités des résonances du méthyle dans un échantillon de di-isopropyléther.

Chapitre III

L'hypermolarisation de ^{129}Xe par pompage optique

III.1 Pompage optique et échange de spins

Comme on l'a vu en introduction, l'hypermolarisation du xénon est l'étape préliminaire aux expériences sur les couplages dipolaires présentées ici. L'intérêt majeur de l'emploi du xénon, gaz rare, est que celui-ci ne crée pas ou peu d'associations avec les espèces en présence dans l'échantillon sur lequel sera menée l'expérience RMN. Ainsi, ils peuvent donc être facilement dissociés des solvants présents dans l'échantillon, et modifient aussi très peu la chimie des espèces observées, donc leur spectre. Il existe plusieurs principes de polarisation de gaz rares basés sur le pompage optique [33, 34], mais nous ne présenterons ici que la méthode utilisée au laboratoire, à savoir l'échange de spins en phase gazeuse entre le xénon et le rubidium pompé optiquement par laser.

III.1.1 Aspects généraux

A. KASTLER a présenté le principe de pompage optique pour la première fois en 1950 [35]. Ce dernier consiste à augmenter sélectivement la population de niveaux hyperfins atomiques au moyen d'une irradiation des atomes par une lumière polarisée, en présence d'un champ magnétique aligné avec l'axe de propagation de la lumière. Une fois le régime stationnaire atteint, on aboutit à une forte augmentation de la polarisation électronique. En 1959, BOUCHIAT et al. ont montré que des atomes alcalins dont la polarisation électronique était ainsi augmentée pouvait transférer leur polarisation au spin nucléaire d'un gaz noble (dans ce cas-là ^3He) en contact direct avec eux, en phase gazeuse [36]. Ce principe, baptisé « pompage optique destiné à l'échange de spins », et la méthode-clé permettant d'hypermolariser du xénon [28, 37–41].

III.1.2 Caractéristiques de la méthode d'échange de spins

L'hypermolarisation du spin nucléaire de xénon peut être vue comme un processus en deux étapes distinctes. La première consiste à obtenir une forte polarisation des atomes alcalins, et la seconde concerne le transfert de cette polarisation vers le spin nucléaire du

gaz rare. Cette séparation n'est pas purement schématique, et correspond à une séparation physique de ces deux événements, qui interviennent en effet sur des échelles de temps tout à fait différentes.

Le pompage optique d'une espèce alcaline

En présence d'un champ magnétique statique et pour une pression totale dans l'enceinte assez grande pour décorréler totalement les niveaux de spins électroniques et atomiques [41], l'état fondamental de l'électron ($^2S_{1/2}$) n'est plus dégénéré. L'atome est irradié par une lumière de polarisation circulaire de longueur d'onde correspondant à la transition électronique $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (transition D1 d'un alcalin). Un photon d'un tel faisceau lumineux possède un moment cinétique $j = \pm 1$, selon le sens de rotation de la lumière par rapport à l'axe du champ magnétique. Ce choix entre $+1$ et -1 peut être modifié en tournant d'un angle de 90° la lame quart-d'onde positionnée entre la source laser de polarisation rectiligne et l'enceinte contenant les atomes, ou encore en inversant le sens du champ magnétique. En conséquence de la conservation du moment cinétique, une seule des quatre transitions possibles est autorisée ($m_s = \pm 1/2 \rightarrow m_j = \mp 1/2$).

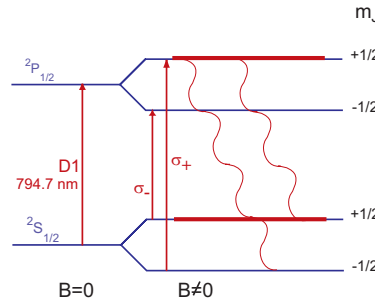


FIG. III.1 — Diagramme des niveaux d'énergie du rubidium pour l'état fondamental et le premier état excité. Chacun de ces états est dissocié en deux sous-états en présence d'un champ magnétique B . On fait ici l'hypothèse que l'interaction avec le spin nucléaire du rubidium est négligeable.

Considérons pour plus de clarté l'exemple suivant : faisons l'hypothèse que comme on peut le voir en figure III.1, la polarisation de la lumière incidente est σ_+ . La seule transition autorisée est celle entre le sous-niveau $m_s = -1/2$ de $^2S_{1/2}$ et $m_j = +1/2$ de $^2P_{1/2}$. Ainsi, même si la raie spectrale de l'onde excitatrice n'est pas suffisamment étroite pour exciter sélectivement l'un des deux sous-niveaux hyperfins $m_s = \pm 1/2$, la conservation du moment suffit à discriminer les quatre transitions. Après avoir absorbé un photon, l'atome est dans un état excité ($^2P_{1/2}$), où il peut échanger son état de spin lors de collisions avec d'autres atomes alcalins, ou de façon plus fréquente¹ avec le xénon, mais *in fine* la désexcitation vers les niveaux inférieurs en énergie est inévitable, soit en émettant un photon, de polarisation alors aléatoire, soit par un phénomène non-radiatif de relaxation.

¹Dans les montages expérimentaux décrits dans la bibliographie, la pression partielle de xénon dans le mélange gazeux est bien supérieure à celle du rubidium.

Conséquemment, l'état final de l'atome est donc un état S , avec $m_s = \pm 1/2$ avec des probabilités égales pour chacune de ces possibilités, dans les conditions expérimentales usuelles. Dans l'exemple décrit ici, un seul de ces sous-niveaux ($m_s = -1/2$) peut absorber des photons. Il s'ensuit que le processus de pompage optique réorganise continuellement les populations relatives de l'état fondamental. Lorsqu'on atteint le régime stationnaire de ces populations, au moyen d'une irradiation par un faisceau laser continu, on obtient une dépopulation totale du sous-niveau $m_s = -1/2$, soit donc une polarisation totale de l'état de spin électronique. Comme dans ce cas, on considère que les niveaux nucléaires n'interviennent pas, seuls les niveaux électroniques sont concernés ; en pratique, l'échelle de temps nécessaire avant d'atteindre le régime stationnaire est typiquement de l'ordre de quelques millisecondes.

Polarisation d'un spin nucléaire par échange de spins

Grâce au pompage optique, le spin électronique de l'alcalin peut être entièrement polarisé. Par échange de spins ou, pour utiliser un terme plus classique en RMN, par relaxation croisée, cette polarisation affecte la polarisation de toute espèce chimique présente dans la cellule de pompage – en particulier, les spins nucléaires au temps de relaxation bien plus grands que les spins électroniques. En phase gazeuse, le spin électronique de l'alcalin est couplé aux spins nucléaires des autres espèces, notamment le xénon, par relaxation croisée dipolaire. Pour ce dernier, il est nécessaire de prendre en compte dans l'interaction dipolaire totale le terme de contact de Fermi, indispensable pour annuler la divergence de l'interaction dipolaire en r^{-3} à $r = 0$. Ce terme correspond à la densité locale des spins nucléaires à l'emplacement du noyau [42]. Ce phénomène de relaxation croisée est caractérisé par une densité spectrale (ou, de manière équivalente, une section efficace d'échange de spins). Il dépend notamment de l'interaction moléculaire entre l'alcalin et les autres espèces chimiques en présence. Ces interactions peuvent être des collisions rigides à deux corps ou à trois corps², ces dernières étant responsables de la création de molécules de Van der Waals de courte durée de vie (*cf.* figure III.2) [43]. Enfin, les vitesses de relaxation croisée dépendent du champ magnétique auquel est opéré le pompage optique.

Du fait de la présence de la lumière polarisée, cette voie alternative de désexcitation de l'état $m_s = \pm 1/2$ ralentit l'établissement du régime continu de la population de spin électronique de l'alcalin. Ce régime est malgré tout rapidement atteint ; en outre la polarisation nucléaire de l'espèce étrangère (ici, le xénon) est déplacée de son niveau à l'équilibre thermique pour atteindre un niveau de polarisation plus grand. La durée caractéristique de cette évolution est comparable au T_1 de l'espèce, typiquement de quelques secondes à quelques minutes selon la pression totale et la température. On est donc bien, comme annoncé au début de cette section, sur une échelle de temps totalement différente de celle décrite pour le pompage optique de l'espèce alcaline, et il est bien légitime de parler de deux étapes successives et séparées.

²On ajoute généralement une forte pression de N_2 dans l'enceinte pour augmenter la pression totale et jouer le rôle de gaz-tampon

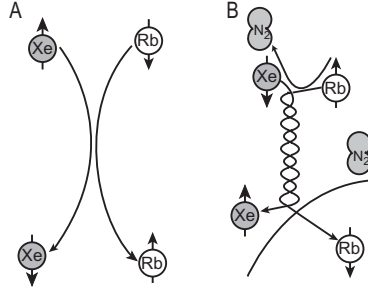


FIG. III.2 – D’après Happer et al. [33]. Représentation schématique des deux types d’interactions Rb–Xe pouvant donner lieu à une relaxation croisée entre le spin électronique de Rb et le spin nucléaire de Xe. (A) – Collision simple entre deux atomes. La fréquence de telles collisions est importante, mais le temps de corrélation dipolaire associé à cette interaction est très court. Néanmoins, ce type de collisions prédomine à haute pression. (B) – Collision à trois corps créant une molécule instable de Van der Waals Rb–Xe. La durée de vie de ces molécules dépend de la pression totale dans l’enceinte. A faible pression, le temps de corrélation dipolaire associé est beaucoup plus long que le type (A), assurant ainsi un échange de spins bien plus efficace, en particulier via le terme de contact de Fermi.

III.2 Le polariseur construit au laboratoire

Deux polariseurs différents coexistent au laboratoire, utilisant la même pompe optique, à savoir un laser Spectra-Physics titane :saphir (modèle 3900S) pompé par un laser à argon ionisé Spectra-Physics (modèle continu 2040, accordable entre 450 et 520 nm et muni d’un asservissement de faisceau). L’un de ces polariseurs permet la production de xénon hyperpolarisé sous forme gazeuse directement injectable dans un tube RMN ; l’autre polariseur permet une production d’une quantité fixée au préalable de xénon solide, d’un emploi donc moins direct mais atteignant généralement des taux de polarisation finale supérieurs. C’est ce dernier polariseur qui a été utilisé pour toutes les expériences décrites dans ce mémoire.

L’architecture initiale de ce polariseur, schématisée figure III.3, a déjà été décrite, notamment Réf. [44]. Naturellement, le montage a évolué au cours de ces huit dernières années, permettant une polarisation utilisable du xénon une fois dissous et placé dans l’aimant du spectromètre de l’ordre de 15% à 50% selon les solvants, et à puissance équivalente.

Au cours d’un cycle d’expériences, le laser à argon irradie le saphir du modèle 3900S à une puissance de 25 W en continu, permettant une irradiation dans l’infrarouge de la transition D1 (794,7 nm) du rubidium de la cellule à une puissance de 5 à 6 W. En sortant du titane :saphir, le faisceau infrarouge est élargi pour atteindre un diamètre de 20 mm, afin d’éclairer la cellule de pompage de manière uniforme. Après l’expandeur, le faisceau traverse un cube de séparation de polarisation, qui assure à la sortie de ce dernier une polarisation parfaitement rectiligne du faisceau. Ensuite, le rayon traverse une lame quart-d’onde d’axes optiques orientés à $\pm 45^\circ$ de l’axe de polarisation du faisceau à la sortie du cube ; la polarisation à la sortie de cette lame est donc parfaitement circulaire à la sortie de cette lame. Le faisceau traverse ensuite la cellule de pompage cylindrique (25 mm

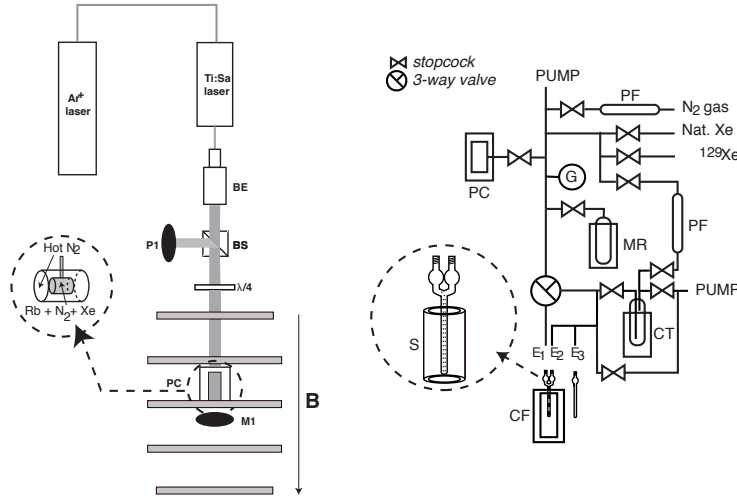


FIG. III.3 – Montage expérimental utilisé pour le pompage optique du xénon par échange de spins. Le miroir M1 permet de doubler le nombre de photons dans la cellule de pompage optique. Le watt-mètre P1 indique la puissance du faisceau après le double trajet dans la cellule.

de diamètre extérieur, 130 mm de long, 74 mL de volume total) et pourvue de surfaces optiques à chaque bord. La cellule est pourvue d'une enceinte de chauffage extérieure, dans laquelle circule un courant d'air chaud régulé en température. Ce chauffage externe permet de vaporiser une partie du rubidium dont la pression de vapeur saturante augmente. Les surfaces optiques de l'enceinte extérieure sont traitées afin de minimiser les réflexions à 794.7 nm, et sont jointes au reste de l'enceinte par des joints en Téflon. Les faces optiques de la cellule à proprement parler ne sont pas traitées, car le nombre important de cycles de chauffage/refroidissement et la présence de rubidium à l'intérieur détruisent tout traitement. A l'arrière de la cellule, un miroir M1, collimaté avec la cellule réfléchit le rayon qui est donc de nouveau injecté dans celle-ci. Son sens de polarisation comme son vecteur de propagation sont inversés, les photons contribuent donc au retour également au pompage optique. Passant de nouveau dans la lame quart-d'onde puis dans le cube séparateur, le faisceau émergent est dévié vers la direction orthogonale à celle qu'il avait en sortant du laser. On analyse la puissance de ce faisceau au moyen d'un watt-mètre P1. La lecture de ce dernier permet l'ajustement manuel très fin de la longueur d'onde : lorsqu'on atteint la raie D1, on observe une augmentation brusque de l'absorption du faisceau en l'absence de champ magnétique. Le choix de réinjecter le faisceau une deuxième fois dans la cellule permet d'augmenter la densité de photons, au prix de réglages des alignements optiques plus complexes.

Ce montage laser, contrairement à une grille de diodes, est sujet à des variations importantes en forme et en puissance du faisceau. Le profil du faisceau et sa puissance sont surveillés tout au long du processus de pompage, à l'aide respectivement d'un watt-mètre et d'un analyseur de faisceau (Newport LBP-1). Ce dernier est d'une importance capitale pour obtenir un faisceau gaussien et de géométrie cylindrique, afin d'éviter les zones d'ombre dans la cellule. Pour une même puissance, un faisceau inhomogène peut

entraîner une chute d'un facteur 2 dans la polarisation finale du xénon.

La cellule de pompage est placée dans un champ magnétique de 55 G, aligné avec l'axe du faisceau, et créé par cinq bobines. assurant une homogénéité supérieure à 100 ppm dans le volume de pompage. Ces bobines de 72 cm de diamètre permettent l'existence d'un volume au champ homogène important, afin d'éviter que le xénon ne traverse des lignes de champ à la sortie de la cellule.

Avant un pompage, la cellule est remplie d'un mélange gazeux correspondant à des pressions partielles à température ambiante de 10 à 25 torr de xénon et 200 torr de N₂, et chauffée ensuite à environ 368 K. Si tous les photons sont absorbés à 794.7 nm en l'absence de champ magnétique, dans les conditions de pompage (champ allumé), le milieu devient quasi-transparent avec une absorbance comprise entre 0,05 et 0,2. La variation de la polarisation du xénon au cours du pompage a pu être mesurée grâce à l'emploi d'un spectromètre à balayage de fréquence, dans les condition de passage adiabatique rapide en résonance. Dans le cas où l'on décide d'accumuler le contenu polarisé de plusieurs cellules, on choisit conformément à cette mesure dynamique un temps de pompage de l'ordre de 8 minutes. Le xénon est ensuite transféré dans un tube en forme de U ou de Y. Ce tube est situé dans un solénoïde alimenté en courant par une batterie de voiture, et plongé dans de l'azote liquide. Le xénon se solidifie dans un champ magnétique de l'ordre de 5 kG. Le tube en U peut être réchauffé très rapidement par immersion dans un bain d'eau³ à la température désirée (température de l'échantillon à laquelle on veut effectuer les expériences RMN).

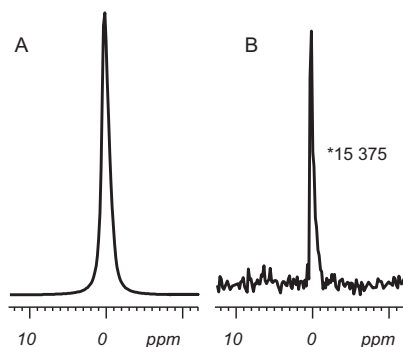


FIG. III.4 – Exemples de signaux RMN du xénon et en phase gazeuse. (A) – Spectre obtenu immédiatement après hyperpolarisation. (B) – Spectre contenant la même quantité de xénon, mais de polarisation à l'équilibre thermique (à 11,7 T et 293 K ; accumulation de 16 spectres, une nuit d'acquisition). On déduit du rapport entre les deux intégrales de signaux une polarisation de (A) de l'ordre de 50%.

A l'intérieur de la cellule, les polarisations nucléaires atteignent 70% sur des montages comparables [45]. En phase gazeuse d'un tube RMN, on atteint au laboratoire un niveau de 50% [44, 46], comme le montre la figure III.4. Enfin, pour éviter des mouvements de convections chaotiques en phase liquide, on agite vigoureusement l'échantillon afin de

³Pour minimiser la relaxation du xénon lors de cette étape, la sublimation se fait dans le champ de fuite de l'aimant du spectromètre

saturer immédiatement la phase dissoute de xénon. Cette dernière étape abaisse encore la polarisation de 20%, et on mesure donc en phase liquide une polarisation finale de xénon pouvant atteindre 30%.

Toute la tubulure du montage est en verre. Toute la verrerie en contact avec le xénon polarisé (cellule de pompage, tubes de transfert, dewars et tubes RMN utilisés) est recouverte d'un traitement de surface. La première étape de celui-ci consiste à passer l'ensemble à la solution piranha (60% d'acide sulfurique, 40% d'eau oxygénée) pour éliminer toute trace organique sur la surface interne. Après rinçage à l'eau distillée, la verrerie est lavée à l'aide d'une solution de HF (10%) pour éliminer les ions métalliques à la surface. Après un nouveau rinçage et séchage durant une nuit, la verrerie est tapissée par un traitement de surface en utilisant une solution composée de 10% de surfasil dissous dans du toluène déshydraté, puis elle est rincée et placée en étuve [47, 48]. Afin d'éviter la dégradation du traitement de surface, la température est régulée à un niveau inférieur à 110°C. Un traitement adéquat de cette sorte permet de maintenir la polarisation du xénon en phase gazeuse durant des heures, à haut champ magnétique (T_1 pouvant alors dépasser 5 heures) [44]. Ces valeurs varient d'un tube à l'autre, du fait de la grande influence des impuretés paramagnétiques sur R_1^{Xe} . Ces dernières, en présence d'un mécanisme de transport efficace en phase gazeuse, agissent en effet comme un drain de l'aimantation.

Deuxième partie

Résultats et discussion

Chapitre IV

Modifications des spectres dues aux fortes aimantations

Les résultats et interprétations utilisés dans cette partie sont chronologiquement ultérieurs à ceux présentés dans la partie V. Cela dit, comme les expériences décrites ici ont amené certains développements décrits plus loin et que ces résultats éclairent nombre de points importants dans les parties suivantes, ils sont présentés ici en tant que résultats préliminaires.

IV.1 Introduction

On l'a vu dans le chapitre II, la présence d'une forte aimantation dans un échantillon modifie du fait des interactions dipolaires la dynamique des spins en présence, même si ces effets peuvent être différents selon l'origine de l'aimantation en question : une forte polarisation (basse température de spins), une forte densité de spins, ou les deux. Dans la partie précédente, on a évalué les conséquences théoriques des fortes aimantations sur leur propre évolution ; ici, on observe à la fois l'action sur l'espèce fortement aimantée (le xénon) et sur une espèce en présence (le proton).

La préparation consiste à hyperpolariser le ^{129}Xe à une valeur finale de polarisation comprise, après dissolution dans le solvant organique deutéré C_6D_{12} , entre 10 et 20%. On agite fortement afin d'assurer une répartition homogène du xénon. La concentration, selon les tubes et la quantité de xénon polarisé, varie typiquement entre 0.3 et 1 mol.L $^{-1}$. L'espèce à l'étude est le trans-2-pentenal, molécule dont le spectre en proton est donné en figure IV.1 et qui présente l'avantage majeur pour notre étude de disposer d'une très bonne dispersion spectrale.

L'expérience consiste à ramener la polarisation P du xénon à sa valeur thermique en la faisant décroître géométriquement par une suite d'impulsions d'angle θ d'une vingtaine de degrés, et séparées d'une vingtaine de secondes. On enregistre la FID du xénon à la suite de chacune de ces impulsions. Entre deux d'entre elles, on enregistre aussi un spectre proton. On peut donc par l'intermédiaire de cette séquence suivre l'évolution des spectres ^1H et ^{129}Xe tout au long de la décroissance de P .

IV.2 Publications

^1H and ^{129}Xe NMR absorption line shapes in the presence of highly polarized and concentrated xenon solutions in high magnetic field

Denis J.-Y. Marion ^a, Gaspard Huber ^a, Lionel Dubois ^b,
Patrick Berthault ^a, Hervé Desvaux ^{a,*}

^a *Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, Service de Chimie Moléculaire, URA CEA/CNRS 331, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

^b *Service de Chimie Inorganique et Biologique, CEA/Grenoble, 17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble, France*

Received 16 February 2007; revised 6 April 2007

Available online 13 April 2007

Abstract

The presence of highly concentrated dissolved laser-polarized xenon (~ 1 mol/L, polarization up to 0.2) induces numerous effects on proton and xenon NMR spectra. We show that the proton signal enhancements due to ^{129}Xe – ^1H cross-relaxation (SPINOE) and overall shifts of the proton resonances due to the average dipolar shift created by the intense xenon magnetization are correlated. Protons behave as very useful sensors of the xenon magnetization. Indeed the xenon resonances exhibit many features such as superimposition of narrow lines on the main resonance due to clustering effects, or such as a polarization-dependent line broadening that is tentatively assigned to the effects of temperature fluctuations that decorrelate some distant dipolar field effects from local interactions, transforming xenon spins from “like” to “unlike” spins. These spectral features make difficult the determination of the average dipolar field by means of the xenon resonance but have interesting consequences on the heteronuclear polarization transfer experiment in Hartmann–Hahn conditions (SPIDER).

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Hyperpolarized xenon; Distant dipolar field; SPIDER; SPINOE; Lineshape

1. Introduction

The inherent low sensitivity of NMR drives the renewed interest into highly polarized spin systems [1–4] used as sources of polarization for other spins [5–7]. NMR studies of highly polarized solid-state samples have shown that the interplay between dipolar Hamiltonians and density matrix in the strong spin order regime leads to a noticeable modification of the width, resonance frequency and shape of the absorption lines [8–11]. Still considering a highly polarized system in liquid state, the averaging of short-range dipolar interactions due to Brownian motions results in the sole conservation of long-range terms in the dipolar

Hamiltonian. They induce special effects such as multiple-echoes [12], intermolecular coherences [13], or spectral clustering in hyperpolarized liquid ^3He or ^{129}Xe [14–17]. These peculiar effects have led to many theoretical developments [18–20] and even predictions: (i) the spin dynamics in the presence of polarized and concentrated spin systems and small static field inhomogeneities has been shown to be source of a chaotic and dynamic distribution of the magnetization along the sample volume [21]; (ii) in the case of highly polarized systems ($P > 0.1$), Walls et al. have shown by numerical simulations that the situation may become even more complicated since the resonance linewidth becomes dependent on the polarization and on the magnetization flip angle [22].

On the other hand, we have recently proposed the SPIDER experiment [7], which allows a polarization transfer from dissolved hyperpolarized xenon to a solute proton

* Corresponding author. Fax: +33 1 69 08 98 06.
E-mail address: herve.desvaux@cea.fr (H. Desvaux).

using the heteronuclear long-range dipolar couplings. This is achieved through a Hartmann–Hahn recoupling scheme and requires a large polarization and a large concentration of dissolved xenon. The promises offered by this new method have driven us to experimentally investigate the effect of the xenon magnetization on the ^{129}Xe and ^1H NMR spectra in a high resolution NMR spectrometer (11.7 T) required to provide chemical resolution. The highly polarized and concentrated xenon batch generates, in a non-spherical sample, a sizable average dipolar field which superimposes to the static magnetic field [10,18,23]. This field is then responsible for a measurable shift of the spectrum of every spin in solution. By analyzing the variations of the ^1H and ^{129}Xe resonance frequencies and linewidths, we report here the connection between long range effects due to this average dipolar field created by xenon magnetization, and local effects resulting from cross-relaxation with hyperpolarized xenon. In particular the correlations between (i) the ^{129}Xe magnetization (ii) the ^1H signal enhancement due to ^{129}Xe – ^1H cross-relaxation (SPINOE) [5,24] and (iii) the ^1H resonance frequency are evidenced. The frequency and the linewidth of xenon resonance also depend on the xenon magnetization but in a much more complicated way due to the weakness of long distance dipolar couplings relative to fluctuations of Zeeman resonance frequencies. Consequences for the SPIDER experiments are drawn.

2. Experimental methods

2.1. ^{129}Xe hyperpolarization and solution mixing apparatus

Ninety-six percent of enriched ^{129}Xe from Chemgas was polarized by the spin-exchange method [1] using a home-built apparatus described in Ref. [25] based on a Spectra-Physics titanium–sapphire pumped laser. The experiment was run in batch mode and the xenon was gathered under its solid form in a U-shaped tube fitting inside a solenoid immersed in a liquid-nitrogen dewar. Typically for the present experiments, three to four batches were accumulated. Once in the fringe field of the high field NMR magnet, the xenon was transferred by cryo-condensation into the previously degassed NMR tube (1.6 mm inner diameter and 3 mm outer diameter from Cortec) closed by a J. Young valve. It contained 90 μL of *trans*-2 pentenal and methanol in 99.6% deuterated cyclohexane (Eurisotop). The solute concentrations varied between 1 and 5 mmol L^{-1} , depending on the experiments. The small tube volume and the high xenon solubility in this solvent induced a sizeable final xenon pressure of ca. 5 bar and hence a concentration of about 1 mol L^{-1} [26]. After addition of xenon, the tube containing the frozen solution was rapidly heated, thermostated by immersion in a liquid bath at the desired temperature and vigorously shaken. The tube was then put back into the high field NMR magnet and the magnetic field homogeneity was optimized by temporally locking the magnet. Typically, the NMR experiments

started 2 min after introduction of the NMR tube inside the magnet. All these steps always led to a reduction by a factor around two of the xenon polarization compared to what we achieved with xenon in the gaseous phase inside the final 3 mm NMR tube.

2.2. Description of the NMR experiment

All experiments were performed on a Bruker Avance500 spectrometer with a static field of 11.7 T using Xwinnmr or TOPSPIN softwares. Except when explicitly mentioned, classical inverse double ^1H /broadband or triple $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ /broadband resonance probeheads with 3-axis gradients were used. All experiments using cyclohexane as solvent were performed at the measured temperature of the room (293 K) in order to avoid temperature gradients as much as possible.

In order to simultaneously monitor the behavior of the ^1H and ^{129}Xe magnetization, we simply resorted to the pulse sequence of Fig. 1 which consisted in an alternation of ^1H and ^{129}Xe hard pulses, each one followed by a long acquisition (>1 s) in order to precisely define the resonance frequencies. The series of ϑ -angle pulses on ^{129}Xe separated by delays τ allowed the artificial decrease of its magnetization $\mathcal{M}_k^{\text{Xe}}$. After k pulses, it became:

$$\mathcal{M}_k^{\text{Xe}} = \mathcal{M}_0^{\text{Xe}} \cos^k \vartheta \exp \frac{-k\tau}{T_1^{\text{Xe}}} = \mathcal{M}_0^{\text{Xe}} \cos^k \theta \quad (1)$$

with T_1^{Xe} the xenon longitudinal self-relaxation time, and $\mathcal{M}_0^{\text{Xe}}$ the initial xenon magnetization. In Eq. (1), we took benefit from the constant delay τ to define an apparent magnetization loss per xenon pulse: $\cos\theta$.

The ^2H lock channel was disconnected during the whole experiment in order to avoid any interference between the control of the magnet and the spin dynamics during the recording of the chemical shift variations on the successive ^1H and ^{129}Xe spectra. The whole duration of the experiment was long due to the long ^1H self-relaxation times and the incompressible delay needed by the spectrometer to switch between proton and xenon acquisitions. As a consequence, the quality of the field homogeneity might change along the experiment duration. Safe monitoring of the variations of the ^1H and ^{129}Xe linewidths as a function of xenon magnetization was hence obtained by

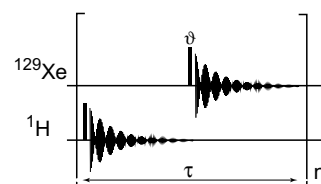


Fig. 1. Pulse sequence used to measure the average dipolar field created by laser-polarized xenon and experienced by protons. It consists in an alternation of ^1H and ^{129}Xe acquisitions. τ is the delay between two consecutive ^1H or ^{129}Xe pulses. The small-filled boxes correspond to hard pulses (90° flip-angle for ^1H and $\sim 20^\circ$ for ^{129}Xe).

adapting the pulse sequence of Fig. 1, for instance through acquiring multiple xenon spectra instead of one. This allowed a larger reduction of the xenon magnetization between two consecutive ^1H spectra, while avoiding non-linear response of the electronic circuit.

Since the delay τ was shorter than proton self-relaxation times T_1^{H} , for quantitative exploitation of proton signal intensity (SPINOE) we used ^1H 90° hard pulse in the sequence of Fig. 1. Moreover we acquired an extra (dummy) proton spectrum at the beginning of the experiment to destroy the initial proton magnetization and accelerate the establishment of a steady-state.

2.3. Data processing

All spectra were processed through Xwinnmr or TOPSPIN software from Bruker. The series of ^1H and ^{129}Xe spectra were first reorganized as two two-dimensional spectra. FIDs were zero-filled to 64k points, before Fourier transformation. The final digital resolution (Hz per point) was ca. 82 mHz for the ^1H spectra and 230 mHz for the ^{129}Xe spectra. The full width at middle height was less than 1 Hz for some proton resonances. If needed for improving the signal to noise ratio or for removing the effect of signal truncation (case of the ^{129}Xe spectra), a small exponential function (line broadening on the order of 0.3 Hz) was used for apodization. The same phase corrections were used for all ^1H and ^{129}Xe spectra along each series.

Post-processing of the spectra was performed using a home-written software. Peak frequencies were determined by fitting a parabolic function to all data points which intensities were higher than 80% of the point of highest intensity [27]. The fitting procedure was based on a Levenberg–Marquardt algorithm [28]. Through Monte-Carlo simulations, an estimation of the error on the peak frequency was derived. The peak signal intensities were determined by numerical integration of the signal. Since the resonance line could be non-Lorentzian, the resonance linewidths were simply determined by computing the number of points at various levels of intensity relative to the peak maximum.

The determination of the average dipolar field experienced by proton or xenon was obtained by fitting the function $f(k)$ to the experimental variations of peak resonance frequencies:

$$f(k) = A \cos^k \theta + B \quad (2)$$

where θ corresponded to the decrease of xenon magnetization due to hard pulses and relaxation (Eq. (1)). A was the average dipolar shift and B was the proton or xenon resonance frequency in the absence of polarized xenon. Similarly, for the SPINOE contributions to the signal (variations of proton signal intensities), the same function was used, but then A and B corresponded to the maximum enhancement due to SPINOE and the steady-state signal intensity, respectively. In the two cases, the uncertainties on A and B were determined by Monte-Carlo simulations using the errors computed at the previous step. In the case of SPINOE, since

the proton T_1^{H} values are on the same order of magnitude as the interscan delay $\tau \approx 21.7$ s, it might happen that a miscalibration of the ^1H 90° hard pulse delayed the establishment of the steady-state. By numerical simulations we observed that it was then safer to increase the uncertainties associated to the two first proton spectra. The simulations revealed that in these conditions, the induced bias on the determination of θ was smaller than 0.11° .

3. Heteronuclear coupling: ^1H frequency shift and SPINOE

3.1. General aspects

A proton spin of a solute is coupled via dipolar interactions to all xenon spins present in solution. Its short-range interactions with neighbors are averaged out by the Brownian motion because of their dependence on the angle between the static magnetic field B_0 and the internuclear vector [29]. At long distances however, the Brownian motion becomes inefficient and thus the long range interactions have to be considered [10,12,13,18–21]. Due to their dependence on $1/r_{jk}^3$ with r_{jk} the distance between the proton j and the xenon k , their effect would be negligible if it was not for the very high polarization and concentration of xenon in solution. Indeed this sum of interactions leads to a non-negligible average dipolar field superimposed to the static field. Its magnitude in Tesla is [23]:

$$B_{\text{Xe}} = 1000 \frac{\mu_0}{3} \xi c_{\text{Xe}} \mathcal{N} P_{\text{Xe}} \gamma_{\text{Xe}} \hbar \quad (3)$$

where \mathcal{N} is the Avogadro's number, γ_{Xe} , c_{Xe} and P_{Xe} stand for the ^{129}Xe gyromagnetic ratio, concentration in mol L^{-1} and polarization level, respectively, and ξ is a numerical factor-dependent on the sample's geometry ($-1/2 < \xi < 1$). This field induces a shift δ_{H} of the ^1H resonance frequency

$$\delta_{\text{H}} = -\gamma_{\text{H}} B_{\text{Xe}} \quad (4)$$

proportional to the xenon magnetization per unit volume. Indeed Eq. (3) is obtained by assuming that the magnetization per unit volume is uniform along the sample.

3.2. Experimental features

The ^1H spectra of Fig. 2, acquired using the pulse sequence of Fig. 1, illustrated the typical behavior of proton spectra when xenon magnetization decreased as a consequence of small ^{129}Xe hard pulses. A significant time dependence of the central frequency (variation of 4.17 ± 0.10 Hz) and of the signal intensity (in gray scale) of the aldehyde ^1H doublet of pentenal was observed. The fact that in the second experiment inversion of the xenon polarization during the optical pumping step led to inversion of the proton chemical shift variation by the same amount proved that a possible spectrometer frequency drift cannot be at the origin of this effect.

In agreement with Eq. (2), a downfield shift was observed for xenon polarized with a positive spin

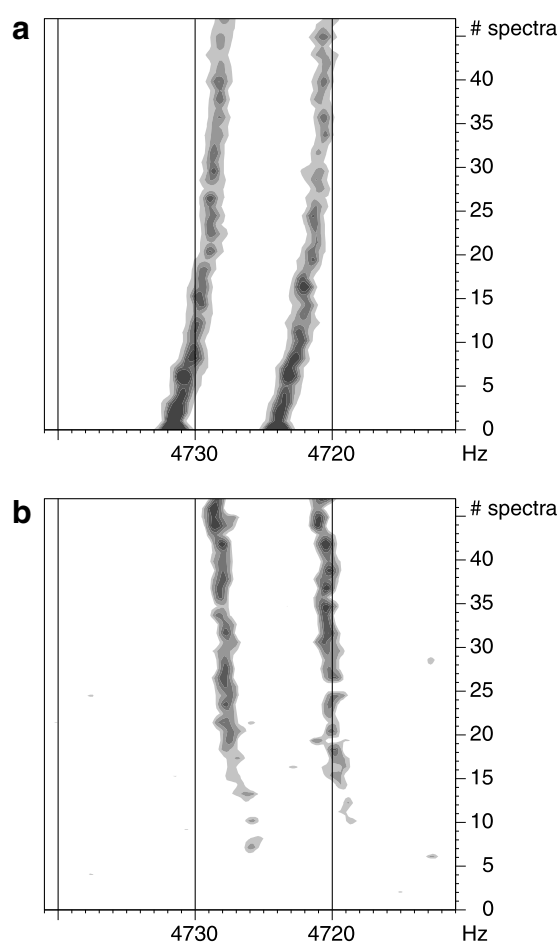


Fig. 2. Partial 2D contour plot of the variation of the ^1H frequency and intensity of the doublet of aldehyde proton of *trans*-2 pentenal dissolved in deuterated cyclohexane as a function of time. Between two consecutive ^1H spectra, a $\sim 20^\circ$ flip angle pulse was applied on ^{129}Xe (pulse sequence of Fig. 1). Xenon had either (a) positive or (b) negative spin temperature with a polarization of about 10%. SPINOE explained stronger (a) and lower (b) ^1H signals for the first spectra. The best-fit values of proton resonance frequency shifts due to the xenon magnetization were 4.17 ± 0.10 Hz and -4.23 ± 0.09 Hz, respectively.

temperature,¹ and the same shift was observed for all proton resonances. On the other hand, although for all protons the signals were subjected to either an increase of sensitivity for the first spectra in the case of xenon polarized with a positive spin temperature or a decrease of sensitivity when xenon spin temperature is negative, the variations of signal intensities were not the same. The presence of laser-polarized xenon affected the ^1H signal intensities because of SPINOE [5,24], which depends on the xenon–proton cross-relaxation rates σ_{XeH} but also on the proton self-relaxation times T_1^{H} . Indeed, using the simplest model, i.e. neglecting the mixing between xenon and proton magnetization build-up rates,² the proton magneti-

zation \mathcal{M}_k^{H} of the k th spectrum depended on the xenon magnetization $\mathcal{M}_k^{\text{Xe}}$ according to:

$$\mathcal{M}_k^{\text{H}} = (\mathcal{M}_0^{\text{H}} - \sigma_{\text{XeH}} T_1^{\text{H}} \mathcal{M}_k^{\text{Xe}}) \left(1 - e^{-\tau/T_1^{\text{H}}}\right) \quad (5)$$

The behavior of the proton signal intensities observed on Fig. 2 consequently arose from SPINOE.

Except for a possible unavoidable non-linear response due to radiation damping [30] after xenon excitation pulses in the case of negative spin temperature, the experimental results were qualitatively the same for positive and negative ^{129}Xe polarization. However, in order to avoid these non-linearities, we pushed further the data processing only for experiments with positive spin temperature.

3.3. Quantitative correlations

Even if the SPIDER experiments previously reported [7] had been acquired with xenon magnetization per unit volume on the order of that of Section 3.2, we have recently achieved higher xenon polarization in the gas phase ($\sim 50\%$ instead of $\sim 30\%$) thanks to the optimization of the laser beam, the purification of the xenon line, and a careful treatment (piranha solution, HF solution and coating by Surfasil) of a renewed glassware. These improvements have allowed us to increase the previously observed effects (Section 3.2). These larger effects allowed fine exploration of the interplay between the behaviors of xenon and proton magnetization. For all the rest of this text, all experimental data correspond to one of those experimental runs.

As illustrated in Fig. 3 the proton resonance frequency was linearly dependent on the xenon magnetization. At the beginning of the experiment, the proton resonance frequencies were shifted by about 9.5 Hz due to the average

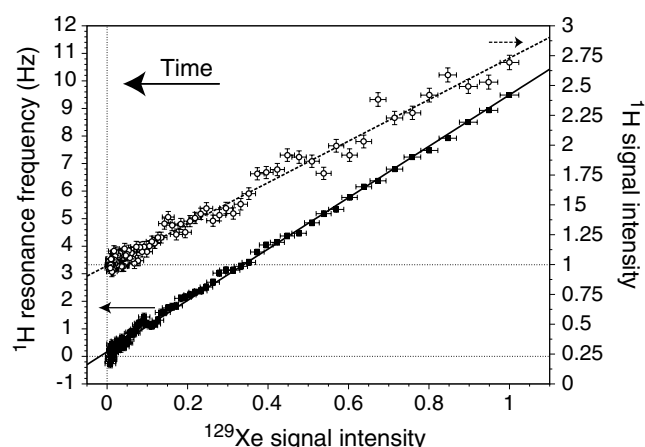


Fig. 3. Illustration of the linear correlations between the ^1H resonance frequency shifted due to xenon average dipolar field and the xenon signal intensity (closed squares) and between the ^1H signal intensity enhanced by xenon–proton cross-relaxation (SPINOE) and the ^{129}Xe magnetization (open circles). The plot corresponds to the aldehyde proton of *trans*-2 pentenal. Experimental conditions: ~ 1.3 mol/L of xenon polarized at 17% in deuterated cyclohexane at 293 K.

¹ γ_{Xe} is negative and $\zeta = -1/2$ for an infinite cylinder.

² The assumption of decoupling resulted from the very long xenon T_1^{Xe} (measurements revealed values larger than 1500 s).

dipolar field created by xenon. Similarly, the proton signal intensity was a linear function of the xenon signal (Fig. 3). At the initial stage of the experiment, the proton signal was enhanced through SPINOE by a factor 2.7 relative to the steady-state signal using the same recovery delay τ and thermally polarized xenon. These large SPINOE enhancements and average dipolar field were obtained thanks to dissolved xenon with a polarization of 17% at the beginning of the ^1H and ^{129}Xe acquisitions.

More precise determinations of the average dipolar field or of the SPINOE experienced by any proton were performed by fitting the function $f(k)$ (Eq. (2)), with k the spectrum number, to the proton resonance frequencies and their signal intensities. Fig. 4 illustrated the quality of the agreement between the experimental results and this simple model which assumed that the xenon magnetization was reduced by a factor $\cos\theta$ between two consecutive proton spectra. Since the average dipolar field created by the ^{129}Xe magnetization was a long range effect, two different protons (aldehyde (a) and methyl (b) protons of pentenal) were experiencing the same upfield shift along the experiment as illustrated in Fig. 4a and b. From the best-fit theoretical curves to these two sets of points, the initial average field could be extracted. The values 9.39 ± 0.05 Hz for the case (a) and 9.37 ± 0.04 Hz for (b) were in perfect agreement. In fact, out of the 10 proton lines on which this fitting procedure could be performed due to sufficient intensity all along the experiment, 8 shift values ranged between 9.32 and 9.39 Hz. For the residual protonated solvent peak the fitted value was 9.09 ± 0.15 Hz but its associated uncertainty was large due to the short transverse-relaxation time of cyclohexane arising from chair–chair chemical exchange and unresolved coupling with deuterium. Finally, a value of 9.57 ± 0.04 was found for the OH peak of methanol. The discrepancy with the other average field values was likely to be due to a small temperature change during the whole experiment. This put an upper limit on the temperature drift during the experiment of about 0.05 K. For pentenal protons, no chemical shift variation with temperature could be detected.

As illustrated in Fig. 4c the amount of SPINOE contribution to the proton signal varied from one proton to another. For solute protons, the relative signal enhancement varied from about 0 for protons with short longitudinal self-relaxation times such as those of Surfasil to 2.0, i.e. observed signals 3 times greater than the steady-state ones. They were mainly correlated to the proton T_1^{H} values (Eq. (5)). Taking as an example the aldehyde and methyl protons represented in Fig. 4, the best-fit signal enhancement factors due to SPINOE were 1.79 ± 0.03 and 0.80 ± 0.02 for T_1^{H} values of 33 ± 1 s and 18.3 ± 0.5 s, respectively. Based on Eq. (5), these two sets of values were in agreement, proving that a simple translational diffusion model for computing the dipolar correlation function [29] seemed to be well-adapted to treat the xenon–pentenal cross-relaxation. An even larger ^1H signal enhancement factor (11.1) was observed for C_6HD_{11} arising from its very long $T_1^{\text{H}} \simeq 120$ s. The ^1H signals corresponded to proton

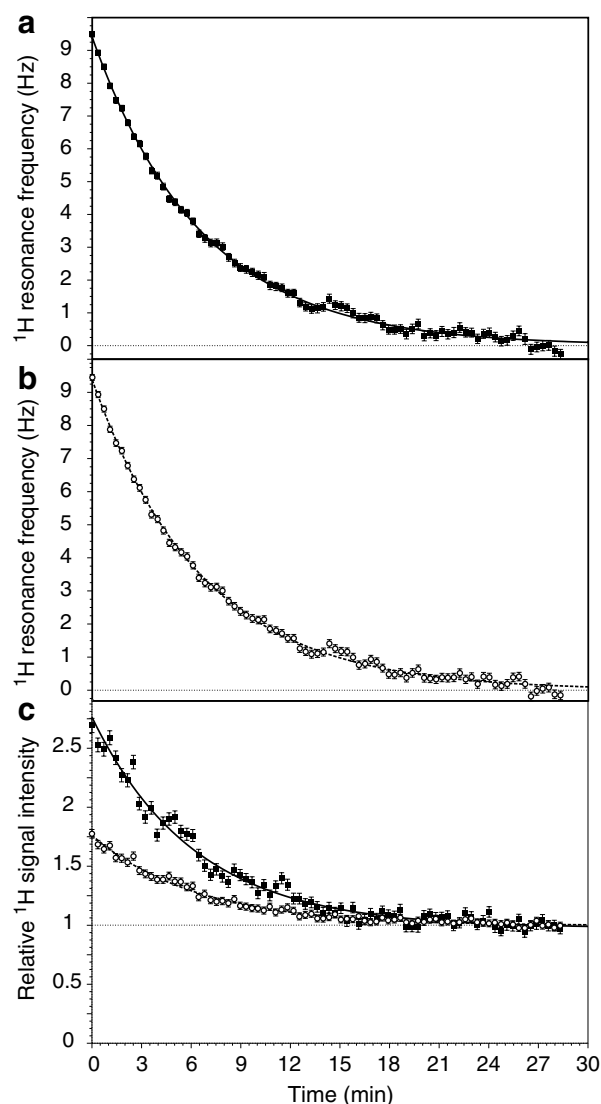


Fig. 4. Evolution of some proton resonance frequencies (a and b) and signal intensities (c) along the experiment of Fig. 3. Every 21.7 s a 19° pulse is applied on the xenon magnetization. The filled squares correspond to the aldehyde proton of *trans*-2 pentenal and the open circles to its methyl protons. The best-fit theoretical curves to Eq. (2) are superimposed. The time dependence of these two types of variation are almost identical. The proton resonance frequency shifts due to the average dipolar field created by xenon magnetization are identical (9.38 ± 0.05 Hz) while the signal enhancement factors due to SPINOE are different (1.79 ± 0.03 and 0.80 ± 0.02 for the aldehyde and methyl protons, respectively). The best-fit pulse flip angle values for the observed resonance frequency shifts are $18.66^\circ \pm 0.25^\circ$ and $18.67^\circ \pm 0.21^\circ$, and for the signal enhancement factors $19.29^\circ \pm 0.31^\circ$ and $19.06^\circ \pm 0.47^\circ$, respectively.

polarizations of 1.2×10^{-4} for protons of the solute and 5.0×10^{-4} for the solvent proton which, to the best of our knowledge, were the highest ever achieved through SPINOE [24].

3.4. Local and long range effects

The procedures used to fit the ^1H resonance frequencies and intensities to $f(k)$ gave access to the ^{129}Xe pulse flip

angle θ , which could be related to the average ^{129}Xe magnetization losses due to relaxation and hard pulse excitation between two consecutive proton spectra (Eq. (1)). On average the best-fit theoretical value for the proton resonance frequency was $\langle\theta_{\text{shift}}\rangle = 18.66^\circ \pm 0.12^\circ$ and for the effect on proton signal intensities³ it was equal to $\langle\theta_{\text{SPINOE}}\rangle = 19.74^\circ \pm 0.14^\circ$. These two values differed by more than 1° . A pairwise comparison between all significant determined θ values (SPINOE larger than 40%) revealed that θ_{SPINOE} was systematically larger than the corresponding θ_{shift} (see caption of Fig. 4 for two examples). A Student's t -test validated the significance of the difference with a probability greater than 99.8% that it could not happen by chance. Similar behaviors were obtained in other experimental runs.

The interpretation of the discrepancy between these two θ values could be found in the nature of the interactions experienced by protons. On the first hand, the signal intensity of a proton was affected by the xenon spins present in its close neighborhood. On the other hand, the xenon dipolar field induced long range effects propagating over the whole sample. The sizeable difference between these two fitted values could consequently be explained by the effects of the pulses which decreased the xenon magnetization mainly inside the coils, letting parts of the sample located below or above the coils unaffected. The xenon pulses partially reduced the xenon magnetization inside the active volume of the xenon coil, while the whole xenon magnetization contributed to the average dipolar field experienced by protons. The global loss per pulse for the ^{129}Xe magnetization over the whole sample could then be smaller than the value inside the coil and the ^1H frequency shift then decreased less rapidly than the SPINOE enhancement. In fact, the respective values of θ_{SPINOE} and θ_{shift} could be expected to largely depend on the geometry of the sample and of the probe head.

4. Homonuclear coupling: ^{129}Xe resonance shift and linewidth

4.1. General features

Spectra of highly polarized xenon notably differ from those obtained with thermally polarized magnetization due to the effects of distant dipolar fields. As illustrated in Fig. 5 the typical profile of the xenon absorption line at a high polarization and concentration level exhibited a significant broadening (FWMH of approximately 8.1 Hz, compared to less than 1 Hz for ^1H resonances) and a sharp over-structure composed by a series of very well resolved peaks. Indeed, even if most of the transverse magnetization decayed in a short time, signal oscillations were definitely present after three seconds of acquisition. As already

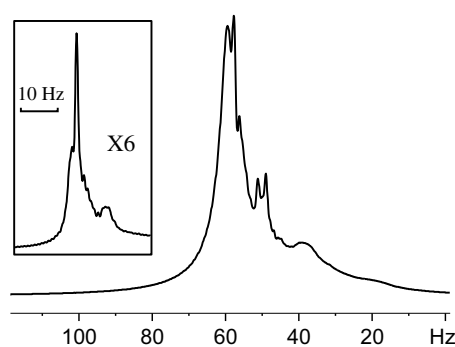


Fig. 5. ^{129}Xe NMR spectrum at the beginning of the experiment described in Fig. 3. Due to clustering effects, sharp resonance lines superimpose to the line which does not exhibit a Lorentzian shape. An arbitrary chemical shift reference is used. In insert, the 48th ^{129}Xe spectrum of the same experiment. The use of the same horizontal scale reveals the line narrowing.

reported [7,14–17], it was impossible to properly define T_2 for hyperpolarized species in liquids. So, the unusually broad ^{129}Xe line could not be the simple consequence of very short T_2 , but rather the illustration of the existence of a frequency distribution in the sample. These features were characteristic of spectral clustering effects taking place at large magnetization levels [15,17,21]. Finally, as observed here, but also reported in the recent paper presenting the SPIDER experiment [7], the line broadening and the supplementary lines disappeared with the decrease of ^{129}Xe magnetization throughout the experiment.

4.2. Average dipolar field in the case of “like” spins

The average dipolar field created by N “like” spins S_i and experienced by the S spins is larger by a factor $3/2$ than the effect experienced by any “unlike” spin [10]. Indeed, the dipolar Hamiltonian between two xenon spins S^i and S^j truncated by the effect of the strong Zeeman Hamiltonian in liquid phase is:

$$\mathcal{H}_{\text{DD}}^{ij} = d_{ij}(t) \left(S_z^i S_z^j - \frac{1}{4} (S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j) \right) \quad (6)$$

If the two spins are “unlike”, i.e. the difference of their resonance frequencies in the static magnetic field is larger than the dipolar coupling:

$$|\omega_j - \omega_i| \gg \mu_0 \hbar \gamma_{\text{Xe}}^2 / 4\pi r_{ij}^3, \quad (7)$$

based on perturbation theory, the flip-flop terms can safely be disregarded and dipolar Hamiltonian is reduced to the unique term:

$$\mathcal{H}_{\text{DD}}^{ij} = d_{ij}(t) S_z^i S_z^j \quad (8)$$

In the rotating frame, the time evolution of the xenon transverse magnetization proportional to $\langle S_+ \rangle = \sum \langle S_+^i \rangle$, under the influence of the full dipolar Hamiltonian is given by:

³ The large enhancement factor observed for cyclohexane induced that the associated best-fit θ_{SPINOE} value is significantly the best defined one. It consequently mainly defines the average value and associated uncertainty.

$$\frac{d\langle S_+ \rangle}{dt} = 2t \sum_{j \neq k} d_{jk}(t) (\langle S_z^j S_+^k \rangle + \frac{1}{2} \langle S_+^j S_z^k \rangle) \quad (9)$$

In the right hand part of Eq. (9), the first term results from the $S_z^j S_z^k$ term and the second from the flip-flop terms.

We now apply the assumptions of distant dipolar fields in liquid state NMR [18–20,31,32] which allow one to write: $\langle S_z^i S_\beta^j \rangle = \langle S_z^i \rangle \langle S_\beta^j \rangle$ if S_i and S_j are two distant spins. Considering a given indiscernable spin $\langle S_+^j \rangle = \langle S_+ \rangle / N$, Eq. (9) can thus be written as:

$$\frac{d}{dt} \langle S_+^j \rangle = 2t \left(\frac{3}{2} \sum_{k \neq j} d_{jk} \langle S_z^k \rangle \right) \langle S_+^j \rangle \quad (10)$$

$$= 2t \mathcal{M}_1^j \langle S_+^j \rangle \quad (11)$$

where the homonuclear first moment \mathcal{M}_1^j is introduced. In Eq. (10), the flip-flop terms contribute through a factor 1/2 to the 3/2 coefficient. For any ellipsoidal distribution of spins S (or anything topologically equivalent) over which the concentration of “like” spins of type S is homogeneous, the first moment of the dipolar interactions is shown to be independent of the spin S_j taken as the origin [9,10,33]: $\mathcal{M}_1^j = \mathcal{M}_1^S$. It only depends on the geometrical factor ξ present in Eq. (3), and on the xenon concentration c_{Xe} and polarization P_{Xe} :

$$\mathcal{M}_1^S = 2\pi 1000 \frac{\mu_0}{2} \xi c_{Xe} \mathcal{N} P_{Xe} \gamma_S^2 \hbar \quad (12)$$

The analogy to Eqs. (3) and (4) is obvious with an enhancement by a 3/2 factor due to the flip-flop terms.

4.3. Xenon resonance frequency shift

We have explored the dependence of the ^{129}Xe resonance frequency on its polarization. For allowing comparisons, the series of ^{129}Xe spectra acquired in alternation to the proton ones discussed in Section 3.3 were considered. As fairly noticeable on Fig. 5, since for high polarization levels the xenon resonance line was not of Lorentzian shape, the definition of its resonance frequency was difficult. We consequently applied a small exponential function for apodization and considered the central resonance frequency of ^{129}Xe as the frequency obtained by fitting the highest peak to a parabolic function. As for the heteronuclear case, these central frequencies were found to be dependent on the xenon magnetization. Fig. 6 illustrated well the linear relation between these two values. Conversely to the proton case, the agreement was not perfect and in particular for this experiment a noticeable bump was observed during ca. 5 min on a whole experiment duration of about 28 min. The analysis of other experiments did not reveal the presence of this bump. We consequently concluded that it might result, on that particular experimental run, from external fluctuations like a slow and small variation of temperature (0.35 ppm/K i.e. 48.5 Hz/K) or of xenon concentration (slow setting up of the chemical equilibrium or liquid drop resulting from the initial shaking of

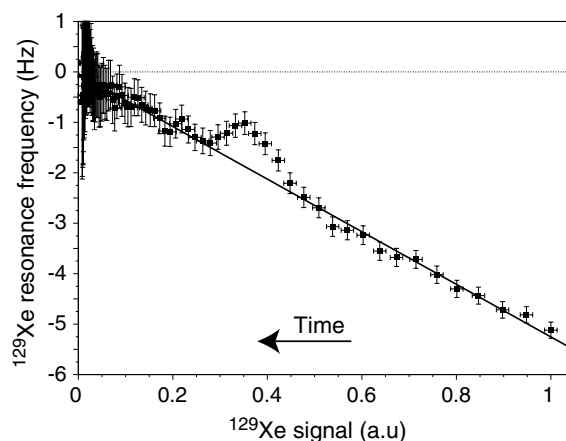


Fig. 6. Evolution of the ^{129}Xe frequency shift as a function of its magnetization revealing a linear correlation between these two values. The best-fit shift of the xenon line due to the average dipolar field it creates is -5.37 ± 0.12 Hz. Same experiment as this of Fig. 3.

the sample; xenon chemical shift variation [34]: 3.04 ppm mol $^{-1}$ L). Apart from this bump, a very good correlation between ^{129}Xe polarization level and frequency shift was found. The best-fit value for the maximum frequency shift was equal to -5.37 ± 0.12 Hz. The bump as well as the problem of frequency determination in a non-Lorentzian resonance line limited the precision. In contrast, we expected a value of -3.9 Hz based on proton measurements, the difference of gyromagnetic ratios and the difference between “like” and “unlike” spins. The discrepancy was significant and confirmed in other experiments with values either too small or too large. Its origin remained unclear. Clues were the hypersensitivity of xenon chemical shift to temperature (assuming that the present difference only resulted from temperature, the extracted temperature drift would have been 0.03 K, a value in good agreement with that derived from the discrepancy between ^1H shifts and the methanol ones) or the problem of resonance line shape which would inhibit the correct definition of the central resonance frequency by simple fit of the peak of maximum intensity.

4.4. Insights into the variation of the xenon linewidth

As recently mentioned [7], the behavior of the resonance linewidth of hyperpolarized species in liquids has been shown to be fully opposite to that observed for highly polarized system in solids. Whereas the resonance line was narrowed with increasing polarization in solid-state NMR [8,10], the opposite phenomenon was observed in liquids, hence the broad line visible Fig. 5. The monitoring of the xenon resonance as a function of polarization allowed us to better characterize this broadening. As illustrated in Fig. 7 for the experimental case of Fig. 3, for a large range of xenon magnetization, the xenon resonance line-width decreased with the polarization. Finally for the smallest polarizations the line seemed to broaden. Since

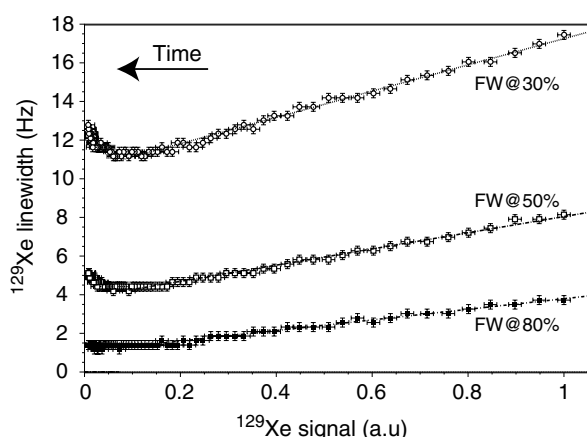


Fig. 7. Evolution of the ^{129}Xe NMR resonance linewidth as a function of the xenon magnetization. Since the resonance line shape is not Lorentzian, the xenon resonance linewidth is characterized by the full width (FW) at 80% of the maximum peak intensity (filled squares), 50% (open squares) and 30% (open circles). For large xenon polarization, linear relations between the xenon resonance linewidth and the magnetization are observed. Same experiment as Fig. 3.

the whole experiment has been acquired without any lock and any shim and as its duration was non-negligible (about 28 min), we have carefully checked the validity of these observations.

First of all, the study of other sets of experiments acquired on the same time scale or on a much more reduced one, always revealed the decrease of the linewidth with pulses for the high xenon polarizations, but the increase at low polarization could not be confirmed. The latter might result from the non-negligible uncertainty associated to the low signal to noise ratio of these spectra due to reduced xenon magnetization. Moreover, the same study on the variation of linewidths performed on the proton resonances did not reveal any significant line broadening whatever the xenon polarization. This proved that a whole degradation of the magnetic field homogeneity could not explain the observed effects. We have also checked that these behaviors for proton and xenon did not result from the particular geometry of the used probe (two different coils with xenon as the outer one). We have consequently performed this type of experiments on a $^{129}\text{Xe}/^1\text{H}$ double-tuned probe head. Similar significant line broadenings were observed for xenon magnetization at high polarization, which decreased with the polarization. At low polarization, line broadening for ^1H and ^{129}Xe resonances could not really be said to be significant whatever the experiment duration. This result suggests that the xenon line broadening at high polarization does not result from experimental artifacts.

We have experimentally checked that this line-broadening at high polarization neither resulted from a radiation damping effect [35,36] nor from distant dipolar field effects appearing with large pulse angles [22]. Indeed, at a given ^{129}Xe polarization, both the resonance line shapes and line-widths were identical whatever the ^{129}Xe flip angle in

the range $1.5\text{--}20^\circ$. This result also showed a different behavior to that reported by Nacher et al. [15–17] since they observed a flip angle dependence. They tentatively assigned it to dynamical instabilities, as numerically predicted by Jeener but for larger flip angles [21]. The observed line-broadening hence results from a distribution of xenon resonance frequencies inside the sample which was correlated to the xenon polarization. The observed effect was opposite to that reported for solid-state samples. Moreover, the dependence on the polarization differed since in solids they were proportional to $\mathcal{M}_2^0(1 - P_{\text{Xe}}^2)$, with \mathcal{M}_2^0 the second moment in the limit $P_{\text{Xe}} \rightarrow 0$ [8]. The present effect could consequently not result from dipolar broadening of the resonance line. On the other hand, its proportionality to the polarization made thinking that the observed effects were more related to the first moment \mathcal{M}_1 which is linearly dependent on the polarization P_{Xe} (Eq. (12)).

A model is consequently needed to explain this discrepancy on ^{129}Xe data, while a nice agreement between predictions and data is obtained for protons. The key difference between the derivations of the first moment in the homonuclear and heteronuclear cases comes from the flip-flop terms which have to be considered only in the first case (section 4.2). It remains that long range dipolar interactions induce small dipolar couplings, and difference of resonance frequencies might be non-negligible due, for instance, to differences of temperature. As an example considering two xenon spins separated by 1 mm and simply using the strong coupling condition (Eq. (7)) without considering any line-broadening contribution, in order for the flip-flop terms to be considered their difference of temperature should be typically smaller than 210^{-19} K. Due to this small value, they might not be correlated. Thus the resonance frequency of a given xenon spin would be defined by the sum of the average dipolar field created by distant spins considered as “unlike” spins due to temperature decorrelation and of the local field generated by the nearby xenon experiencing the same temperature, and which were consequently of “like” nature. Since these two fields were different (Eqs. (4) and (12)) and were dependent on the xenon polarization and on the geometry (geometric factor ξ in Eq. (12)), a distribution of ξ factors along the sample might be expected, resulting in the observed broadening of the xenon line at high polarization. The decrease of the polarization induces a decrease of the different first moments \mathcal{M}_1 and thus a narrowing of the line. Obviously in the case of protons, all xenon spins should be considered as “unlike”, resulting in the existence of only one expression for the first moment \mathcal{M}_1 and one geometric factor ξ . This model consequently predicts, as observed, no broadening of the proton lines.

5. Conclusions

The presence of highly polarized and concentrated xenon in a solution affects many easily accessible NMR

parameters. We have shown that the ^1H signal enhancement due to SPINOE and the variation of ^1H resonance frequency are linearly proportional to the ^{129}Xe magnetization per unit volume. Their studies allow the determination of key parameters for SPIDER experiments such as the Zeeman resonance frequencies needed for applying on-resonance rf irradiations or the value of average dipolar field created by xenon spins. The characterization of xenon magnetization is, in fact, much easier by using proton as a sensor, which is less sensitive to non-linearities. Their origins are numerous for xenon. Some are well-documented as the non-linear coupling between high magnetization and the detecting coil (radiation damping) but others are much more tricky as the clustering effect which complicates the definition of the central line resonance frequency or induces the appearance of narrow lines superimposing the main resonance. Local field effects also affect the xenon resonance line shape through broadening. In particular, we show that it is proportional to the xenon polarization that we tentatively interpret as resulting from decorrelation between different parts of the sample due to tiny temperature fluctuations. The dipolar coupling between two distant xenon spins can indeed be either of “like” or “unlike” nature.

Interestingly, the detection of inhomogeneous xenon local fields by proton NMR is hardly possible in the reported experiments. Indeed the distribution of xenon rf fields along the sample might, at the end, create an inhomogeneous distribution of xenon magnetization per unit volume. It can consequently induce a distribution of local fields with physical properties different from a pseudo nuclear susceptibility shift, resulting in a distribution of ^1H resonance frequencies and thus in a broadening of ^1H resonance. No significant line broadening is detected. The xenon magnetization inhomogeneities may consequently be washed out along the experiment duration by spin or molecular diffusion. The only effect of xenon local fields on protons is finally indirectly detected through the difference of loss per pulses ($\cos\theta$ factor) measured by SPINOE and frequency shifts. Our results show that as experienced by protons in the present protocol, the dipolar field created by polarized xenon with positive spin temperature behaves almost perfectly as a pseudo nuclear susceptibility term for the simplest acquisition scheme.

For the SPIDER experiment, the present results predict difficulties to effectively benefit from all the xenon spin reservoir since parts of the sample may be decorrelated by temperature inhomogeneities. If a better understanding of the origin of the xenon line broadening might help, clues to circumvent these difficulties in SPIDER already exist, such as resorting to other hyperpolarized spin species with a smaller chemical shift dependency on temperature as ^3He or using multipulse recoupling schemes to compensate for the distribution of resonance frequencies [37].

Acknowledgments

We warmly thank Pr. Jean Jeener and Pr. Maurice Goldman for helpful comments. Bruker is greatly acknowledged for providing us the double-tuned $^1\text{H}/^{129}\text{Xe}$ probehead. We thank the Conseil Général de l'Essonne for financial support (ASTRE program).

References

- [1] T.G. Walker, W. Happer, Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 629–642.
- [2] D.A. Hall, D.C. Maus, G.J. Gerfen, S.J. Inati, L.R. Becerra, F.W. Dahlquist, R.G. Griffin, Polarization-enhanced NMR spectroscopy of biomolecules in frozen solution, *Science* 276 (1997) 930–932.
- [3] J.H. Ardenkjær-Larsen, B. Fridlund, A. Gram, G. Hansson, L. Hansson, M.H. Lerche, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, Increase in signal-to-noise ratio of >10000 times in liquid-state NMR, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100 (2003) 10158–10163.
- [4] J. Wolber, F. Ellner, B. Fridlund, A. Gram, H. Jóhannesson, G. Hansson, L.H. Hansson, M.H. Lerche, S. Møansson, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, J.H. Ardenkjær-Larsen, Generating highly polarized nuclear spin in solution using dynamic nuclear polarization, *Nucl. Instrum. Method A* 526 (2004) 173–181.
- [5] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rööm, S. Appelt, R.E. Taylor, A. Pines, Enhancement of solution NMR and MRI with laser-polarized xenon, *Science* 271 (1996) 1848–1851.
- [6] C.-G. Joo, K.-N. Hu, J.A. Bryant, R.G. Griffin, In situ temperature jump high-frequency dynamics nuclear polarization experiments: enhanced sensitivity in liquid-state NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9428–9432.
- [7] H. Desvaux, D.J. Marion, G. Huber, L. Dubois, P. Berthault, Direct enhancement of any solution NMR signal using the distant dipolar fields created by highly polarized and concentrated nuclear spin systems, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 36 (2006) 25–34.
- [8] A. Abragam, M. Chapellier, J.F. Jacquinot, M. Goldman, Absorption lineshape of highly polarized nuclear spin systems, *J. Magn. Reson.* 10 (1973) 322–346.
- [9] Y. Roinel, V. Bouffard, First moments of NMR lines for highly polarized nuclei: a rigorous version of the “local field”, *J. Magn. Reson.* 18 (1975) 304–319.
- [10] A. Abragam, M. Goldman, *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [11] J.S. Waugh, O. Gonen, P. Kuhns, Fourier transform NMR at low temperatures, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 3816–3818.
- [12] G. Deville, M. Bernier, J.M. Delrieux, NMR multiple echoes observed in solid ^3He , *Phys. Rev. B* 19 (1979) 5666–5688.
- [13] W.S. Warren, W. Richter, A.H. Andreotti, B.T. Farmer II, Generation of impossible cross-peaks between bulk water and biomolecules in solutions NMR, *Science* 262 (1993) 2005–2009.
- [14] D. Candela, M.E. Hayden, P.J. Nacher, Steady-state production of high nuclear polarization in ^3He – ^4He mixtures, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2587–2590.
- [15] B. Villard, P.J. Nacher, NMR spectral clustering and instabilities in polarised liquid ^3He , *Physica B* 284–288 (2000) 180–181.
- [16] P.J. Nacher, G. Tastevin, B. Villard, N. Piegay, F. Marion, K. Sauer, NMR instabilities in spin-polarised liquids: ^3He , ^3He – ^4He mixtures and ^{129}Xe , *J. Low Temp. Phys.* 121 (2000) 743–748.
- [17] K.L. Sauer, F. Marion, P.J. Nacher, G. Tastevin, NMR instabilities and spectral clustering in laser-polarized liquid xenon, *Phys. Rev. B* 63 (2001), 184427, 1–4.
- [18] J. Jeener, A. Vlassenbroek, P. Broekaert, Unified derivation of the dipolar field and relaxation terms in the Bloch–Redfield equations of liquid NMR, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 1309–1332.

- [19] S. Lee, W. Richter, S. Vathyam, W.S. Warren, Quantum treatment of the effects of dipole–dipole interactions in liquid nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 874–900.
- [20] W.S. Warren, S. Ahn, The boundary between liquidlike and solidlike behavior in magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 1313–1325.
- [21] J. Jeener, Dynamical effects of the dipolar field inhomogeneities in high-resolution NMR: spectral clustering and instabilities, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1772–1775.
- [22] J.D. Walls, F.K.H. Phoa, Y.Y. Lin, Spin dynamics at very high spin polarization, *Phys. Rev. B* 70 (2004), 174410, 1–8.
- [23] H.T. Edzes, The nuclear magnetization as the origin of transient changes in the magnetic field in pulsed NMR experiments, *J. Magn. Reson.* 86 (1990) 293–303.
- [24] L. Dubois, P. Berthault, J.G. Huber, H. Desvaux, Mapping hydrophobic molecular regions using dissolved laser-polarized xenon NMR, *C. R. Phys.* 5 (2004) 305–313.
- [25] H. Desvaux, T. Gautier, G. Le Goff, M. Pétro, P. Berthault, Direct evidence of a magnetization transfer between laser-polarized xenon and protons of a cage-molecule in water, *Eur. Phys. J. D* 12 (2000) 289–296.
- [26] H.L. Clever, *IUPAC Solubility Data Series*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [27] H. Desvaux, R. Kümmerle, J. Kowalewski, C. Luchinat, I. Bertini, Direct measurement of dynamic frequency shift induced by cross-correlations in ^{15}N enriched proteins, *ChemPhysChem* 5 (2004) 959–965.
- [28] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Programming*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [29] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [30] P. Berthault, H. Desvaux, G. Le Goff, M. Pétro, A simple way to properly invert intense nuclear magnetization: application to laser-polarized xenon, *Chem. Phys. Lett.* 314 (1999) 52–56.
- [31] J. Jeener, Equivalence between the “classical” and the “Warren” approaches for the effects of long range dipolar couplings in liquid nuclear magnetic resonance, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5091–5094.
- [32] M. Goldman, H. Desvaux, Cross-precession induced by the average dipolar field in high-resolution NMR, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 497–501.
- [33] J.A. Osborn, Demagnetizing factors of the general ellipsoid, *Phys. Rev.* 67 (1945) 351–357.
- [34] N. Segebarth, L. Aïtjeddig, E. Locci, K. Bartik, M. Luhmer, Novel method for the measurement of xenon gas solubility using ^{129}Xe NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10770–10776.
- [35] X.A. Mao, J.X. Guo, C.H. Ye, Nuclear magnetic resonance line-shape theory in the presence of radiation damping, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15702–15711.
- [36] M.P. Augustine, Transient properties of radiation damping, *Prog. NMR Spectrosc.* 40 (2002) 111–150.
- [37] S.J. Glaser, J.J. Quant, Homonuclear and heteronuclear Hartmann–Hahn transfer in isotropic liquids, in: W.S. Warren (Ed.), *Adv. Magn. Opt. Reson.*, vol. 19, Academic Press Inc., San Diego, 1996, pp. 59–252.

Preliminary communication / Communication

Effects on ^1H and ^{129}Xe NMR spectra of large magnetization created by dissolved laser-polarized xenon

Denis J.-Y. Marion, Gaspard Huber, Patrick Berthault, Hervé Desvaux*

*Laboratoire de structure et dynamique par résonance magnétique, service de chimie moléculaire,
URA CEA/CNRS 331, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*Received 16 April 2007; accepted after revision 30 August 2007
Available online 7 November 2007

Abstract

We describe the effects observed on ^1H and ^{129}Xe NMR spectra resulting from the presence of laser-polarized xenon at high concentration in a deuterated solvent. We show that the large xenon polarization modifies proton signal intensities due to hetero-nuclear dipolar cross-relaxation, while the huge xenon magnetization per unit volume induces sizeable average dipolar field which shifts the proton resonance frequency. Finally, the large xenon magnetization modifies the xenon spin dynamics inducing frequency shift, line broadening, the appearance of narrow resonances (spectral clustering) or spontaneous large transverse magnetization (maser emission) when polarized xenon is prepared by optical pumping in such a way that its highest Zeeman energy level is the most populated one. **To cite this article:** Denis J.-Y. Marion et al., *C. R. Chimie* 11 (2008).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Résumé

Nous décrivons les principaux effets observés sur les spectres RMN ^1H et ^{129}Xe quand une grande quantité de xénon fortement polarisé par laser est dissoute dans un solvant deutéré. Ainsi, la forte polarisation du xénon influe sur l'intensité des signaux des protons du fait de la relaxation dipolaire croisée. De plus, sa grande aimantation volumique crée un champ dipolaire moyen important qui, en se superposant au champ magnétique statique, modifie les fréquences de résonance des protons. Enfin la dynamique de spin du xénon s'en trouve modifiée. Cela peut se traduire par un changement de fréquence de résonance, par un élargissement de sa raie de résonance, par l'apparition de raies étroites dues à la précession cohérente ou encore par de fortes aimantations transversales spontanées (émission maser) quand, par pompage optique, c'est l'état Zeeman de plus haute énergie du xénon qui devient le plus peuplé. **Pour citer cet article :** Denis J.-Y. Marion et al., *C. R. Chimie* 11 (2008).

© 2007 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Keywords: Hyperpolarized xenon; Lineshape; Maser; Distant dipolar field; SPIDER; SPINOE**Mots-clés :** Xénon hyperpolarisé ; Forme de raie ; Maser ; Champ dipolaire lointain ; SPIDER ; SPINOE

* Corresponding author.

E-mail address: herve.desvaux@cea.fr (H. Desvaux).

1. Introduction

The large success encountered by liquid-state NMR during the last three decades is inherently associated with the robustness of the theoretical description of the spin dynamics. Indeed the responses of nuclear magnetization to excitations and evolutions as well as its inductive detection are described by linear differential equations. This is allowed thanks to the statistical reduction of the sample to one “average” molecule, disregarding intermolecular couplings. The rise of static magnetic field value and of the probeheads’ quality factor tends to break down this assumption [1]. First, the precession of a large magnetization creates by induction a current in the coil which, by retro-action, generates an rf field which interacts with the magnetization \mathcal{M} , leading to the so-called radiation damping effect (RD) [2]. Second, the distant dipolar fields (DDFs) between molecules are not averaged out by Brownian motions and induce, for large magnetization, many effects such as multiple echoes [3], intermolecular coherences [4], spectral clustering [5], cross-precession [6] and even chaotic behavior [7,8]. During the recent years, interest for these DDF and RD effects has moved from curiosity to the idea that new applications could derive from these phenomena, for instance, acquisitions of spectra and images in inhomogeneous fields [9], non-linear amplification of spin precession [10], contrast agent in MRI when it is combined to RD [11] or spectroscopy with a better sensitivity when it is used as a mechanism designed to allow polarization transfer [12].

These applications have driven us to careful studies of DDF. The exploration of DDF with thermally polarized liquids is limited by the poor dipolar field $B_{\text{dip}} = \mu_0 \mathcal{M}$ they create (less than 5×10^{-8} T). Resorting to polarized nuclear spin systems, such as optically polarized noble gas, allows the preparation of much larger dipolar fields (up to about 5×10^{-5} T) and, at least partially, to the study of large DDF in the presence of reduced RD effects. Instead of using liquid xenon [13] or mixture of $^3\text{He}/^4\text{He}$ [14] in low field and low temperature, we are addressing these questions in high field (11.7 T) using dissolved laser-polarized xenon. We take benefit from the existence of solvent and solutes to probe xenon magnetization directly by ^{129}Xe NMR but also indirectly by ^1H NMR. We, here, report on the main features observed on the xenon and proton spectra.

2. Materials and methods

Isotopically enriched ^{129}Xe (96% from Chemgas) was polarized by spin-exchange with optically pumped

Rb [15], using a home-built apparatus [16]. According to the orientation of the quarter wave plate and the direction of the static magnetic field, xenon was prepared either with a positive or a negative spin temperature. We needed 3–4 batches to prepare the right amount of xenon for the experiments reported here. The container was transported in the fringe field of a 11.7-T magnet, where it was heated. Polarized xenon was, then, transferred by cryo-condensation into the NMR tube of interest. The latter was a 3-mm O.D. NMR tube from Cortec closed by a J. Young valve. It contained deuterated hexane (90 μL) as solvent and trans-2 pentenal as solute ($c = 4$ mMol/L), and was previously degassed. After xenon transfer, the tube was rapidly warmed, shaken, thermalized at 273 K in a ice/water mixture and put back into the high field NMR magnet. A delay of about 2 min was needed to ensure the stabilization of the magnetic field homogeneity and the correct tuning and matching of the xenon and proton rf channels. Using this protocol, polarization up to 49% in the gaseous phase inside the NMR magnet was achieved with a usable polarization between 10 and 25% for dissolved laser-polarized xenon.

NMR spectra were acquired on a Bruker Avance500 spectrometer using a Bruker $^1\text{H}/^{15}\text{N}/\text{X}$ probe. For positive xenon spin temperature, the pulse sequence depicted in Fig. 1 was used. It consisted of an alternate acquisition of proton and xenon spectra. The pulse on the xenon channel allowed the reduction of the xenon magnetization by an apparent factor $\cos \theta$.

The protocol used to observe the spontaneous large transverse magnetization (maser emission) consisted of (i) the preparation of xenon with a negative spin temperature obtained by spin-exchange optical pumping, (ii) the same procedure to dissolve xenon and (iii) the acquisition of FIDs at the xenon frequency without any rf excitation. It was carefully checked that the

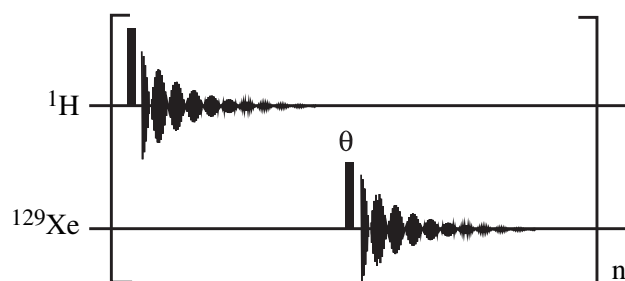


Fig. 1. Pulse sequence used to monitor the xenon and proton spectral properties. A 90° hard pulse (pulse duration of 6.2 μs) is used for proton excitation while the hyperpolarized xenon magnetization is reduced, thanks to pulses of angle θ (pulse duration of 4 μs). The delay between two consecutive proton spectra is 22.2 s and the delay between proton and xenon pulses is 10.3 s.

spectrometer did not emit rf excitation using such a sequence. For the experiment reported here, deuterated cyclohexane (90 μL) was used as solvent for trans-2 pentenal ($c = 3 \text{ mmol/L}$) and xenon, temperature was set to 293 K.

3. Results and discussion

3.1. Xenon spectral features

The ^{129}Xe NMR spectra of solutions containing a large amount of laser-polarized xenon were different from those for which xenon was thermally polarized. Fig. 2 illustrates the variation of the spectral lines as a function of xenon magnetization. These spectra were acquired in alternation with the proton spectra discussed in Section 3.2 using the pulse sequence of Fig. 1. In this experiment, xenon polarization was 0.18 for the initial spectrum (stable state, positive spin temperature). Xenon concentration was about 1.5 mol/L. Three features, which changed with the polarization level, were observed on the xenon spectra (Fig. 2).

- At high polarization, narrow lines superimposed on the main xenon resonance line (spectrum #1 and #5). They should result from spectral clustering effects which appeared at high magnetization. Under the influence of distant dipolar fields and static magnetic field inhomogeneities the statistical nuclear spin system organized itself in such a way that a large number of spins precesses in a coherent way [1,7,13,14]. As theoretically predicted [7], this

special feature was even more evident when a very small xenon flip angle (inset of Fig. 2) was used.

- The average resonance frequency of the xenon spins was not constant along the experiment performed without deuterium lock. Indeed, the Larmor frequency was dependent on the local magnetic field, equal to the sum of the external magnetic field (corrected by the electronic susceptibility of the sample) and the magnetic field created by the xenon nuclear magnetic moments, i.e. the xenon average dipolar field [17]. The decay of xenon magnetization reduced the average dipolar field created by this species, explaining the change of xenon resonance frequency [18].
- The xenon resonance line-width was also strongly affected by the presence of a high xenon magnetization since it was narrowed by more than a factor of three along the experiment. A small radiation damping contribution was expected since the radiation damping characteristic rate [2] was scaled down by the low Q value of the probe, the small filling factor (inverse 5 mm probehead with a 1.6 I.D. NMR tube) and its dependence on $|\gamma_{\text{Xe}}|^3$. Experiments had shown that it could not explain the whole broadening, but the interplay between the static magnetic field inhomogeneities and the distant dipolar fields changed the contributions of the latter along the sample, creating a distribution of experienced average dipolar fields [18].

Due to the superimposition of clustering effect, distribution of dipolar fields, and radiation damping, this

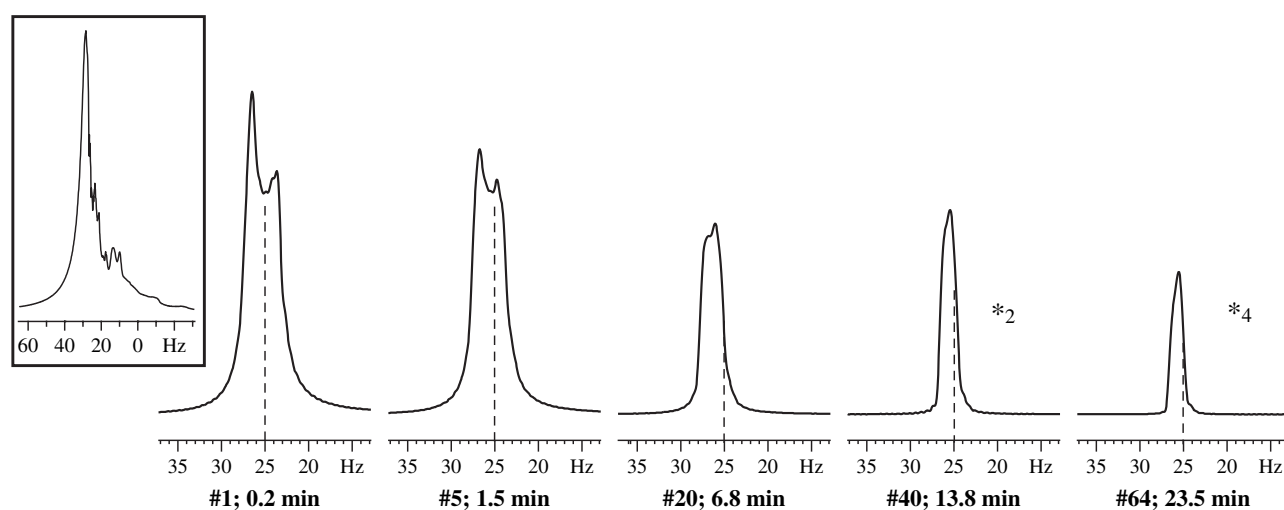


Fig. 2. Evolution of the ^{129}Xe resonance line shape along the experiment performed with the sequence of Fig. 1 and a xenon flip angle of $\sim 20^\circ$. Only 5 out of the 64 acquired spectra are shown. In inset, this xenon spectrum was acquired with a very small flip angle ($\sim 2.5^\circ$) prior to the beginning of the experiment. The magnitude of the dipolar field B_{dip} was 0.46 μT according to proton measurements; this might represent a shift of about -4 Hz for ^{129}Xe spins (see Ref. [18] for a discussion).

experiment clearly reveals the richness of the xenon spin dynamics when large xenon magnetization is present but also the difficulty to determine the principal characteristics (resonance frequency, average dipolar field) of the spin system by exploiting xenon spectra [18].

3.2. Proton NMR spectra

The principal features of proton spectra of a solute in the presence of large amounts of polarized xenon can be seen in Fig. 3, obtained using the pulse sequence of Fig. 1. If the ^1H resonance line-width remained constant along the experiment, the two other main ^1H spectral parameters were affected.

- Obviously, when the experiment was performed without locking the magnet, the resonance frequency of any proton changed according to the xenon magnetization. The variations were identical for all protons as observed in Fig. 3 for aldehyde proton (A) and methyl group (B) of trans-2 pentenal. This change of magnetic field experienced by any proton resulted from the field created by xenon magnetization, \mathcal{M}_{Xe} [17]. The shift δ_{H} in hertz was

$$2\pi\delta_{\text{H}} = \xi\gamma_{\text{H}}B_{\text{dip}} = -1000\frac{\mu_0}{3}\xi c_{\text{Xe}}\mathcal{N}P_{\text{Xe}}\gamma_{\text{Xe}}\gamma_{\text{H}}\hbar \quad (1)$$

with \mathcal{N} the Avogadro's number, γ_{Xe} and γ_{H} the xenon and proton gyromagnetic ratio, c_{Xe} and P_{Xe} the ^{129}Xe concentration in mol L^{-1} and polarization level, respectively, and ξ was a numerical factor dependent on the sample's geometry ($-1/2 < \xi < 1$). For each peak, by fitting its resonance frequency δ_{obs}^n observed at the n th spectrum to the function:

$$\delta^n = \delta_{\text{H}}\cos^{n-1}\theta_{\text{fit}} + \delta_0 \quad (2)$$

where $\cos\theta_{\text{fit}}$ corresponded to the xenon magnetization losses between two consecutive proton spectra, the maximum average dipolar fields δ_{H} experienced by protons were determined. We found $\delta_{\text{H}} = 9.81 \pm 0.13 \text{ Hz}$ and $\delta_{\text{H}} = 9.84 \pm 0.10 \text{ Hz}$ for the aldehyde proton and the methyl group, respectively ($\theta_{\text{fit}} = 18.8^\circ \pm 0.4^\circ$). Beside the perfect agreement between these two fitted values, to the best of our knowledge, this B_{dip} field of 4.6 mG corresponded to the largest one obtained in a protocol where the polarized system was dissolved in an usual solvent. This field B_{dip} was about 20 times larger than that created by proton water in a 10-T magnet at room temperature. The main improvement of this experiment relative to similar protocol we used [18], resided in resorting to a lower-temperature experiment (273 K instead of 293 K) which ensured a higher xenon solubility [19]. A larger xenon

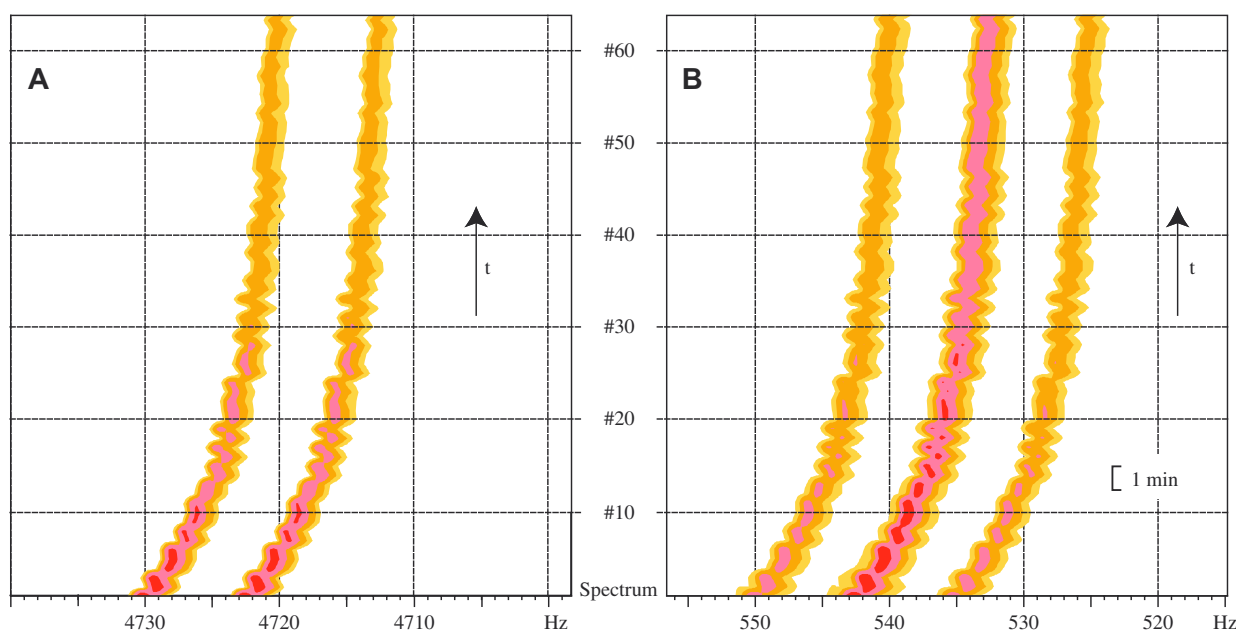


Fig. 3. Example of the evolution of the proton resonance line as a function of the xenon magnetization. Between two consecutive FIDs a $\theta \sim 20^\circ$ hard pulse is applied on the xenon spins, reducing xenon magnetization and thus the average dipolar field and the SPINOE it creates. These ^1H spectra were obtained with the pulse sequence of Fig. 1, while the associated ^{129}Xe spectra are presented in Fig. 2. (A) Aldehyde proton of trans-2 pentenal; and (B) methyl group of trans-2 pentenal.

concentration could thus be obtained without requiring an unsafe increase of pressure.

- Proton peak intensities were also strongly affected by the presence of laser-polarized xenon with a positive spin temperature (Fig. 3). Signal intensities were strongly enhanced at the beginning of the experiment when compared to that at the end, i.e. when xenon magnetization was strongly reduced by pulses. In Fig. 4, the signal intensities of the aldehyde proton and of the methyl group are represented as a function of time. The best-fit theoretical curves to $A \cos^{n-1} \theta + B$ are superimposed. It clearly appeared that, conversely to the resonance frequency shift, the amount of proton signal enhancement A was dependent on the considered proton. It was 2.4 times larger for the aldehyde proton than for the methyl group. This relative proton enhancement $\eta_H = A/B$ results from the xenon–proton dipolar cross-relaxation (SPINOE) [20,21]. Using a simple linear model, it is proportional to

$$\eta_H \propto \frac{\sigma_{\text{XeH}} T_1^H \mathcal{M}_{\text{Xe}}}{\mathcal{M}_H} \quad (3)$$

where σ_{XeH} is the xenon–proton dipolar cross-relaxation rate, T_1^H is the proton longitudinal self-relaxation time, and \mathcal{M}_H is the proton magnetization at equilibrium, i.e. when the whole xenon magnetization has relaxed. For a molecule without specific interaction with xenon, the dipolar cross-relaxation rate σ_{XeH} is governed by intermolecular interaction and can thus be evaluated by a simple translational model. Accordingly the

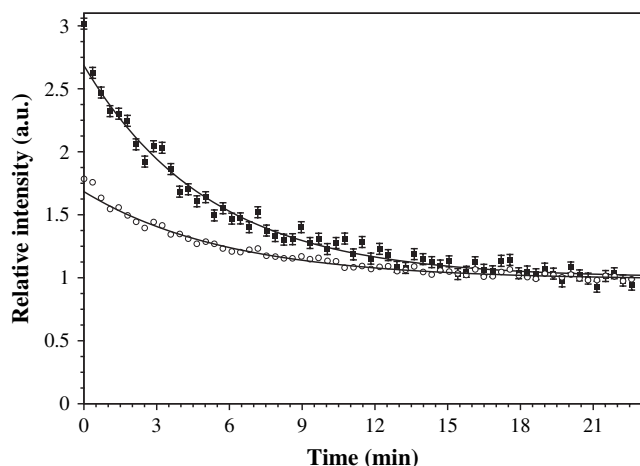


Fig. 4. Variation of the relative signal intensity of the aldehyde proton (filled squares) and methyl proton (open circle) as a function of time. Between points n and $n + 1$ the xenon magnetization is reduced by a $\theta \sim 20^\circ$ hard pulse. Same experiment as in Fig. 3.

enhancement η_H becomes linearly dependent on the self-relaxation time of the considered proton as experimentally confirmed [18].

Proton NMR consequently appears as a valuable source of information on the xenon magnetization. Indeed the frequency shifts are identical for all protons and characterize the average xenon magnetization along the sample, since it only results from long-distance dipolar interactions averaged on the whole sample. On the other hand, the variations of the proton signal intensities depend on SPINOE, which is a local effect. Even if this enhancement is dependent on the proton longitudinal self-relaxation time and of the xenon affinity to the molecule (Fig. 3), relative variations in time or in space along the sample allow the characterization of the local xenon magnetization. For instance, an enhancement of proton signal happens for xenon with positive spin temperature, while xenon with negative spin temperature induces a decrease of proton signal (Eq. (3)). The possible interest in the knowledge of the xenon magnetization sign resides in the dependence of the frequency shift δ_H on the geometric factor ξ , which can be either positive or negative (Eq. (1)).

3.3. Maser emission

These experiments designed to explore the effect of DDF and to characterize the average dipolar field induced by xenon magnetization were primarily performed with positive xenon spin temperature. Indeed for negative xenon spin temperature, the magnetization was anti-aligned with the static magnetic field, i.e. it was in an unstable state, with the upper Zeeman level more populated. In these conditions, any rf excitation could excite, due to radiation damping, a larger amount of xenon magnetization than expected. As a consequence, even if similar behaviors were observed for negative xenon spin temperature [18], this non-linear coupling could inhibit the preceding careful analysis designed to comparatively study the variation of SPINOE, average frequency shifts, line broadening and xenon signal intensities.

With the recently achieved larger B_{dip} values, i.e. with the larger xenon magnetization \mathcal{M}_{Xe} , the situation has become even more curious. Indeed, as shown in Fig. 5, the system became able to spontaneously create a large transverse magnetization, i.e. emit a burst of rf irradiation. This is reminiscent to maser emission. Similar spontaneous maser effects were observed for laser-polarized ^3He [22,23] but in a situation where the optical pumping cell

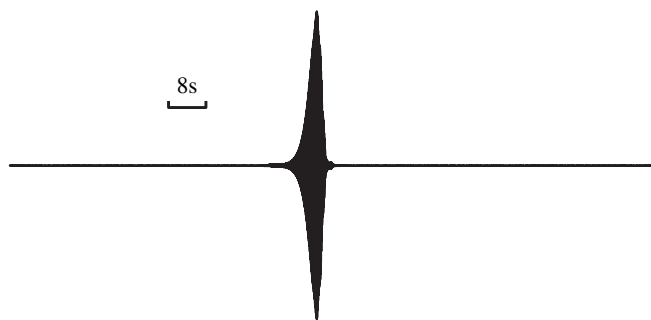


Fig. 5. Observation of a spontaneous transverse xenon magnetization, i.e. a maser emission. Xenon was laser-polarized with a negative spin temperature. No radio-frequency pulse was applied, only signal acquisition at the xenon frequency was performed.

Qualitatively, this maser emission can be explained in such a way that the presence of a large amount of xenon in the sample induces a non-negligible spin-noise in the coil [24,25]. These small fluctuations of the transverse magnetization can pass a threshold defined by the relative weight of transverse relaxation which tends to wash out these fluctuations and radiation damping, which tends to amplify them by driving the magnetization towards its stable state, i.e. aligned with the static magnetic field [26]. When this requirement is achieved maser emission starts. The RD coupling between the transverse magnetization and the coil is the motor which is active when the transverse relaxation time is longer than the characteristic RD time [27]. When this condition stops to be valid, the maser emission stops. Obviously, this simple model has to be refined to take into account the collective effects present in xenon spin dynamics, which result from DDF and lead, for instance, to the appearance of spectral clustering.

4. Conclusions

Distant dipolar fields appear as a source of complex spin dynamics but promising perspectives [9–12] deserve their careful study in order to bring their applications from specialized laboratories to the majority. In this article, we have illustrated the variety and the complexity of phenomena induced by large DDF obtained when a large amount of laser-polarized xenon is dissolved. In particular, we are reporting the largest average dipolar field observed in a deuterated solvent. This was achieved by increasing the solvent solubility through lowering the temperature. This approach appears appealing since a larger range of diffusion coefficients or of average dipolar field can thus be explored on the same apparatus. Experimental protocols are nevertheless complicated by always possible temperature

gradients, which might induce biases. We also show the complementarity between proton and xenon NMR to probe xenon magnetization. Finally, we are reporting what we believe to be the first spontaneous maser emission observed at room temperature in a commercial NMR spectrometer using a solute previously polarized in a batch mode. This large spontaneous transverse magnetization can appear when a large amount of polarized xenon with the upper Zeeman level populated is placed inside a xenon-tuned coil. A better characterization of this type of phenomenon has been undertaken in our laboratory and will be reported elsewhere.

Acknowledgments

Prof. Jean Jeener, Prof. Maurice Goldman, Dr. Pierre-Jean Nacher and Dr. Geneviève Tastevin are greatly acknowledged for helpful comments. We thank the ‘Conseil général de l’Essonne’ for financial support (ASTRE program). This research program is financially supported by the French Ministry of Research (ANR BLAN07-2_193759).

References

- [1] J. Jeener, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), *Encyclopedia of NMR*, vol. 9, Wiley, 2002, p. 642.
- [2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [3] G. Deville, M. Bernier, J.M. Delrieux, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 5666.
- [4] W.S. Warren, W. Richter, A.H. Andreotti, B.T. Farmer II, *Science* 262 (1993) 2005.
- [5] D. Candela, M.E. Hayden, P.J. Nacher, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 2587.
- [6] M. Goldman, H. Desvaux, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 497.
- [7] J. Jeener, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 1772.
- [8] Y.Y. Lin, N. Lisitza, S.D. Ahn, W.S. Warren, *Science* 290 (2000) 118.
- [9] W. Richter, S. Lee, W.S. Warren, Q. He, *Science* 267 (1995) 654.
- [10] M.P. Ledbetter, I.M. Savukov, M.V. Romalis, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 060801.
- [11] S.Y. Huang, S.M. Wolahan, G.W. Mathern, D.J. Chute, M. Akhtari, S.T. Nguyen, M.N. Huynh, N. Salamon, Y.Y. Lin, *Magn. Res. Med.* 56 (2006) 776.
- [12] H. Desvaux, D.J. Marion, G. Huber, L. Dubois, P. Berthault, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 36 (2006) 25.
- [13] K.L. Sauer, F. Marion, P.J. Nacher, G. Tastevin, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184427.
- [14] P.J. Nacher, G. Tastevin, B. Villard, N. Piegay, F. Marion, K. Sauer, *J. Low Temp. Phys.* 121 (2000) 743.
- [15] T.G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* 69 (1997) 629.
- [16] H. Desvaux, T. Gautier, G. Le Goff, M. Péto, P. Berthault, *Eur. Phys. J. D* 12 (2000) 289.
- [17] H.T. Edzes, *J. Magn. Reson.* 86 (1990) 293.
- [18] D.J. Marion, G. Huber, L. Dubois, P. Berthault, H. Desvaux, *J. Magn. Reson.* 187 (2007) 78.

- [19] H.L. Clever, IUPAC Solubility Data Series, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [20] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rõõm, S. Appelt, R.E. Taylor, A. Pines, *Science* 271 (1996) 1848.
- [21] L. Dubois, P. Berthault, J.G. Huber, H. Desvaux, *C. R. Physique* 5 (2004) 305.
- [22] M.G. Richards, B.P. Cowan, M.F. Secca, K. Machin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 21 (1988) 665.
- [23] P.J. Nacher, D. Candela, M.E. Hayden, *Physica B* 194 (1994) 847.
- [24] T. Sleator, E.L. Hahn, C. Hilbert, J. Clarke, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1969.
- [25] M.A. McCoy, R.R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989) 587.
- [26] M.P. Augustine, *Prog. NMR Spectrosc.* 40 (2002) 111.
- [27] X.A. Mao, J.X. Guo, C.H. Ye, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 15702.

IV.3 Discussion

Cette étude apporte des précisions sur la modification des spectres des espèces en présence d'une aimantation importante dans l'échantillon et permet de sonder la valeur de celle-ci.

Les effets identifiés ici sur une espèce hétéronucléaire – ici le proton – sont tout à fait comparables à ceux d'un champ moyen : comme décrit en II, l'aimantation \mathbf{M} du xénon crée un champ dipolaire \mathbf{B}_d dont la partie statique se superpose au champ \mathbf{B}_0 et qui provoque donc un décalage des fréquences de toutes les espèces hétéronucléaires S d'une quantité $-\gamma_S B_d$. Cependant, les effets constatés sur une aimantation hétéronucléaire peuvent être plus complexes [49], du fait de la dépendance du champ dipolaire globale vis-à-vis de la géométrie de la distribution des spins, donc du facteur ξ , et de la capacité qu'a une forte aimantation \mathbf{M} à briser son homogénéité spatiale, dans le cas d'apparition d'émissions maser. De la même manière, la non-concordance d'une expérience à l'autre entre le signe d'accroissement des raies par effet SPINOE et le signe du décalage de la fréquence de résonance du proton (*cf.* chapitre VI) est une autre preuve tendant à montrer que la vision d'un champ moyen ne peut donc être maintenue dans ce cas-là.

Les effets homonucléaires recensés ici concernent à la fois la forme, le décalage en fréquence et la largeur de la raie de résonance du xénon. La forme est affectée par le phénomène de regroupement spectral, qui se caractérise par l'apparition de pics très fins sur le spectre du xénon, de largeur à mi-hauteur inférieure à 0,1 Hz. Les deux articles révèlent par contre que l'effet de la forte aimantation sur la largeur du spectre et le décalage de la fréquence centrale ne correspond pas à celui attendu. En supposant que les spins sont tous identiques, le décalage théorique devrait être égal à $-3/2\gamma_{Xe}B_d$; en supposant à l'inverse que les disparités de déplacement chimique sont trop fortes, une partie non négligeable des termes de flip-flop doivent être exclus du calcul de B_d , on obtient un décalage égal à $-\gamma_{Xe}B_d$. Les articles précédents montrent que la situation est un intermédiaire, avec un décalage compris systématiquement entre ces deux valeurs selon les expériences, mais non reproductible d'une fois à l'autre. Si l'on écarte l'hypothèse d'une distribution due aux variations thermiques d'une expérience à l'autre, aucun modèle ne permet d'expliquer ce comportement.

La largeur de raie du xénon est elle aussi dépendante de la polarisation P de celui-ci. L'effet observé est contraire à celui constaté en RMN des solides, pour laquelle on constate un affinement de la raie avec P (*cf.* II.1 et [16]). Ici au contraire, la largeur de raie à mi-hauteur augmente d'un facteur 1,5 entre $P=1\%$ et 10% , et cet effet ne peut donc pas être attribué à l'élargissement dipolaire. L'effet d'amortissement cohérent et les instabilités apparaissant après des impulsions d'angle important peuvent certes contribuer à cette variation [23, 25], mais la très faible dépendance de la largeur de raie en θ pour une gamme d'impulsions allant de $\theta = 1,5^\circ$ à 20° , constatée expérimentalement, impose de chercher une autre cause.

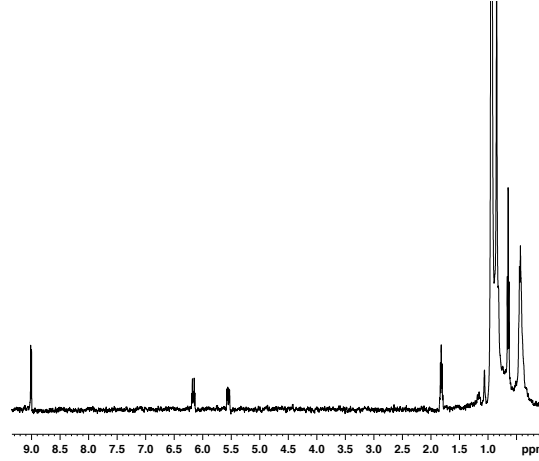


FIG. IV.1 – Spectre ^1H du trans-2-pentenal dans C_6D_{12} (deuté à 99.6%)

IV.4 Spins identiques ou spins différents

Examinons plus précisément la conjecture expliquée en page 10 du premier article. Celle-ci suggère que l'élargissement peut être dû à l'addition, pour chaque pulsation ω , de deux décalages fréquentiels :

- un décalage dû aux spins de fréquence de résonance ω' très proche de ω , décalage pour lequel le facteur $3/2$ doit être pris en compte,
- un décalage dû à tous les autres spins qu'on peut considérer comme hétéronucléaires par rapport aux spins de déplacement chimique ω .

Un premier modèle

Il est possible de majorer la contribution due aux spins homonucléaires et de pulsation de résonance ω donnée. Supposons qu'un spin I ayant ω pour déplacement chimique soit situé au point \mathbf{r}_0 , et qu'un spin S de même rapport gyromagnétique γ et de déplacement chimique ω' soit éloigné de I d'une distance r . Étendons la condition de non-troncature du couplage dipolaire \mathcal{H}_{IS} à dix fois sa limite :

$$|\omega' - \omega| < 10 \cdot \delta_{IS} \quad (\text{IV.1})$$

On peut majorer le couplage dipolaire δ_{IS} par :

$$|\delta_{IS}| < 2 \frac{\Delta}{r^3} \quad , \quad \Delta = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi}$$

Supposons que la distribution initiale des déplacements chimiques – sans tenir compte des effets dipolaires – dans la résonance des spins de rapport gyromagnétique γ est une Lorentzienne d'étalement $\Delta\omega$:

$$L(\omega) = \frac{n}{\pi\Delta\omega} \frac{1}{1 + \frac{(\omega - \omega_0)^2}{\Delta\omega^2}} \quad (\text{IV.2})$$

Supposons de plus que cette distribution soit valable à toute échelle de distance, c'est-à-dire que pour tout volume infinitésimal dV de l'échantillon, la distribution spectrale des ndV soit encore $L(\omega)$. Dès lors la contribution au décalage en fréquence de I due aux spins situés à une distance r (à dr près) et de couplage dipolaire non tronqué peut être majorée par :

$$\frac{1}{2}r^2 \frac{2\Delta}{r^3} L(\omega) dr \cdot 20 \frac{2\Delta}{r^3} P = 10 \frac{\mu_0^2 \hbar^2 \gamma^4}{2\pi^2 r^4} L(\omega) P dr$$

Le décalage dû aux spins partageant un couplage dipolaire non tronqué avec les spins de fréquence de résonance ω , au total et après intégration sur r , est inférieur à :

$$S_{\text{no-corr}} = \frac{10\mu_0^2 \hbar^2 \gamma^4 n}{6\pi^3 d^3 \Delta\omega} P$$

où d est la plus petite distance d'approche entre deux spins pour laquelle un couplage dipolaire ne peut pas être considéré comme moyenné à 0 par le mouvement brownien. W.S. WARREN fait généralement l'approximation [17] que cette distance d est de l'ordre de 10 à 100 μm , selon la viscosité du solvant et la concentration du produit étudié. Or, pour 1 μm , le décalage engendré est déjà inférieur¹ à $4 \cdot 10^{-7}$ Hz. Ce calcul invaliderait donc la conjecture émise lors de la rédaction des articles et stipulant que la variation de la largeur de raie pourrait être due à une modulation des décalages de chaque pulsation, donc à une convolution de la largeur de raie initiale par un décalage dipolaire proportionnel à $L(\omega)$.

Corrélation spatiale du champ

Le calcul qui précède est basé sur l'homogénéité spatiale de la distribution des fréquences décrite plus haut ; or, il est peu raisonnable physiquement de dire que les fréquences peuvent varier très rapidement entre deux points très proches de l'échantillon : si en un point \mathbf{r}_0 la pulsation des spins vaut $\omega \pm \delta\omega$ où $\delta\omega$ est l'élargissement dipolaire et non dû à l'inhomogénéité locale du champ \mathbf{B}_0 , il existe une corrélation – due à la continuité du champ statique – entre ω et la pulsation centrale des spins au point $\mathbf{r}_0 + \mathbf{r}$ interdisant à celle-ci de s'écarter trop rapidement de ω . En pratique, on peut supposer qu'à courte distance ($r = \|\mathbf{r}\| < l$, l étant défini comme la distance caractéristique pour laquelle les valeurs du champ en deux points de l'espace sont décorréliées, du fait de la présence d'inhomogénéités aléatoires du champ statique $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{inh}}(\mathbf{r})$), la distribution des fréquences suit une loi normale :

$$N_r(\omega') = \frac{2nl}{\sqrt{\pi}\Delta\omega r} e^{\frac{(\omega' - \omega)^2}{(\Delta\omega r/l)^2}} \quad (\text{IV.3})$$

¹Calcul réalisé pour une polarisation de 20%, et une distribution lorentzienne de $\Delta\omega = 1$ Hz, chiffres comparables aux conditions expérimentales décrites dans les précédents articles

Si le champ statique varie peu sur une distance de l'ordre de quelques longueurs d ($l > d$), le calcul précédent est modifié : il y a un nombre non négligeable de spins S_j situés à une courte distance (comprise entre d et l) du spin I et de déplacement chimique comparable à ω , pour lesquels le couplage dipolaire ne peut être tronqué. La contribution au décalage en fréquence d'un spin I de déplacement chimique ω par les spins situés à r (à dr près) et de déplacement chimique ω' vérifiant vis-à-vis de I la condition IV.1 peut être évaluée² comme :

$$\int_{\omega - \frac{10\Delta}{r^3}}^{\omega + \frac{10\Delta}{r^3}} \frac{\Delta}{r^3} 4\pi r^2 N_r(\omega') P d\omega' dr = \frac{4\mu_0 \gamma^2 \hbar n l P}{\sqrt{\pi} \Delta \omega r^2} \int_0^{+\infty} \int_0^{a(r)} e^{\frac{2}{\Delta \omega r / l^2}} du dr$$

où $a(r) = 10\Delta/r^3$. On peut encore l'écrire sous la forme :

$$\frac{4\mu_0 \gamma^2 \hbar n P}{\sqrt{\pi} r} \mathcal{G}(b(r)) dr$$

avec $b(r) = 10\Delta l / \Delta \omega r^4$ et où \mathcal{G} est la fonction de Gauss définie comme :

$$\mathcal{G}(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (\text{IV.4})$$

La contribution totale de ces spins vaut donc, après intégration par rapport à r entre d et L , où L est la plus grande distance pour laquelle l'application de la loi normale IV.3 a encore un sens :

$$\frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar n P}{\sqrt{\pi}} \int_d^L \mathcal{G}(b(r)) dr$$

L'évaluation de la fonction $b(r)$ nous permet d'affirmer que sur l'intervalle considéré et quelles que soient les valeurs – réalistes – prises pour l , sur l'intervalle $d < r < L$, $(b(r)) \approx b(r)$ avec une très bonne approximation. Finalement la contribution de ces spins est donc de l'ordre de

$$S_{\text{corr}} = \frac{5\mu_0^2 \hbar^2 \gamma^4 n l P}{4\pi^2 \sqrt{\pi} \Delta \omega d^4} \quad \text{en Hz}$$

et il est intéressant de constater que cette valeur ne diffère de la valeur calculée précédemment que d'un facteur :

$$S_{\text{corr}} = 3\pi \sqrt{\pi} \cdot l/d \cdot S_{\text{no-corr}}$$

or d ne peut être inférieure à 100 nm du fait de la concentration et du mouvement brownien, et l ne peut physiquement pas dépasser le millimètre, ce qui ne permet guère de dépasser une modulation du décalage fréquentiel de 0,07 Hz (soit 7% de $\Delta\omega$) dans le meilleur des cas.

²En omettant la dépendance angulaire et géométrique en θ et ξ

Conclusions sur ces deux modèles

Tous comptes faits, les calculs précédents nous conduisent à conclure que, même en tenant compte d'une éventuelle corrélation spatiale (de grain l) dans la distribution spectrale, il est impossible de décrire l'élargissement spectral visible sur le spectre du xénon dans les articles précédents par une quelconque modulation des décalages en fréquence dus aux effets dipolaires. En somme, quel que soit le spin i qu'on puisse considérer, en reprenant l'équation II.8 :

$$\sum_{j \simeq i} \delta_{ij} \ll \mathcal{M}_1 \quad (\text{IV.5})$$

où $j \simeq i$ signifie que les spins I_i et I_j sont des spins identiques ou « like spins », c'est-à-dire que leurs déplacements chimiques sont suffisamment proches pour vérifier IV.1.

Il reste que la conclusion de ce calcul va à l'encontre d'autres expériences, notamment, l'expérience GOLDMAN-DESVAUX, qui prouve qu'il y a effectivement un nombre important de spins devant être considérés comme « like » ; il est donc clair qu'une des hypothèses ci-dessus n'est pas valable. Ainsi, les calculs précédents ont été menés en admettant une condition très lâche sur la répartition spatiale du champ et les conditions de couplage fort.

En particulier, nous avons supposé des raies Zeeman des atomes de xénon qu'elles possédaient une finesse infinie (relaxation infinie). Si, au contraire, on tient compte de la largeur de ces niveaux, naturellement élargis par exemple par l'ensemble des niveaux des atomes de xénon, dans le calcul du nombre de spins considérés comme identiques, il est très probable que la conclusion résumée par l'équation IV.5 devienne fausse, permettant de ce fait d'expliquer les expériences basées sur l'existence de recouplages importants entre spins identiques.

Il est enfin également possible que l'opération de séparation des moyennes de type $\langle I_z S_z \rangle = \langle I_z \rangle \langle S_z \rangle$ ne puisse être faite systématiquement (*cf.* par exemple le passage entre les équations (9) et (10) du premier article de cette partie). Nommons ρ_a (resp. ρ_b) et Tr_a (resp. Tr_b , $\text{Tr}_{a,b}$) la restriction à l'espace \mathbb{I}_a (resp. \mathbb{I}_b , $\mathbb{I}_a \otimes \mathbb{I}_b$) respectivement de la matrice densité et de l'opérateur Tr . Calculons par exemple la différence entre $\langle S_z^a S_z^b \rangle$ et $\langle S_z^a \rangle \langle S_z^b \rangle$ pour deux spins S_a et S_b identiques et indifférenciables :

$$\begin{aligned} \langle (S_z^a - \langle S_z^a \rangle \mathbf{1}_a) S_z^b \rangle &= \text{Tr}_{a,b}[(S_z^a - (\text{Tr}_a S_z^a \rho_a) \mathbf{1}_a) S_z^b \rho_{a,b}] \\ &= \text{Tr}_{a,b} S_z^a S_z^b \rho_{a,b} - \text{Tr}_a S_z^a \rho_a \cdot \text{Tr}_{a,b} \mathbf{1}_a S_z^b \rho_{a,b} \\ &= \text{Tr}_{a,b} S_z^a S_z^b \rho_{a,b} - \text{Tr}_a S_z^a \rho_a \cdot \text{Tr}_b S_z^b \rho_b \end{aligned}$$

Ces deux quantités ne sont égales que dans le cas où $\rho_{a,b} = \rho_a \otimes \rho_b$. Or, comme on l'a vu en II.3.2, cette factorisation de la matrice densité $\rho_{a,b}$ ne peut être réalisée que si tous les spins a et b sont décorrélés. Cette condition, hors du formalisme de la molécule moyenne, pour un très grand nombre de spins, n'est pas systématiquement réalisée. La séparation des traces n'a donc pas forcément un sens lorsqu'on considère un ensemble de spins indifférenciables et partiellement corrélés comme cela peut être le cas pour l'ensemble des spins de xénon. Ceci pourrait donc expliquer la différence constatée entre la valeur attendue du décalage de la fréquence de xénon avec la polarisation et les valeurs observées expérimentalement, qui peuvent éventuellement varier en fonction de l'état de corrélation des spins de xénon.

Chapitre V

L'expérience SPIDER

V.1 Introduction

V.1.1 Le transfert de polarisation en RMN

Si l'étude des spectres de gaz hyperpolarisés a déjà trouvé certaines applications en imagerie ou en spectroscopie [32, 50–58], un champ très important d'utilisation concerne les transferts possibles de leur polarisation vers des espèces d'intérêt chimique, notamment le proton.

Les expériences de transfert de polarisation en RMN ou en RPE ont pour but d'obtenir des informations sur un noyau peu polarisé, à partir de la polarisation d'une espèce de rapport gyromagnétique plus grand ou de polarisation transitoirement plus élevée. L'analogie avec la thermodynamique est très instructive : un ensemble statistique de spins homonucléaires de polarisation donnée constitue un thermostat à sa température de spin associée T_s . Si l'on met en sa présence un autre système thermodynamique de capacité thermique beaucoup plus petite, ce dernier aura au bout d'un temps infini une température de spin égale. Il faut pour cela un couplage entre les deux systèmes par lequel l'équilibre des températures peut être réalisé. Dans le cas de la RMN, ce transfert peut être strictement non-cohérent (relaxation croisée) ou bien de nature cohérente (polarisation croisée par Hartmann-Hahn en solide, SPIDER) selon que l'hamiltonien de couplage est aléatoire ou non, de moyenne temporelle nulle ou pas.

V.1.2 SPINOE et DNP

Ces deux expériences sont basées sur l'utilisation d'une espèce transitoirement hyperpolarisée : dans le cas du SPINOE (« Spin-Polarization Induced by Nuclear Overhauser Effect »), c'est le spin du noyau du ^{129}Xe qui sert de source de polarisation, dans le cas de la DNP (« Dynamic Nuclear Polarization »), il s'agit d'une espèce chimique possédant des électrons célibataires dont la transition a été saturée par irradiation.

La DNP inventée dans les années 1950 a été appliquée à l'étude des systèmes biologiques par R.G. GRIFFIN à l'état solide [59] puis (indirectement) liquide [60, 61]. Elle permet un accroissement important de la polarisation des noyaux, d'un facteur parfois supérieur à plusieurs centaines [60]. Un obstacle important à l'emploi de cette méthode

est le nécessaire passage à l'état solide pour obtenir un transfert efficace entre les électrons et les noyaux (*cf.* figure V.1) : si l'on veut étudier des cellules, des organites complexes, ou même des macromolécules à l'état liquide afin de déterminer les différentes dynamiques moléculaires, il est nécessaire de congeler un nombre important de fois l'échantillon, ce qui peut endommager ces structures.

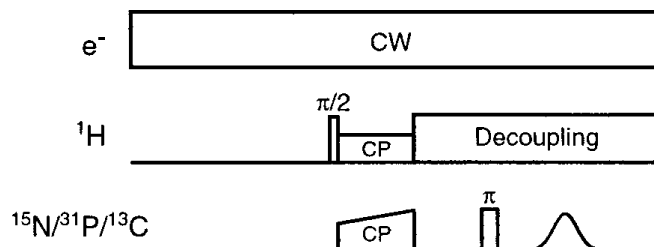


FIG. V.1 — D'après [59]. Séquence DNP permettant l'échange de polarisation entre les électrons et le proton puis entre les protons et les autres noyaux dans un échantillon RMN.

L'expérience SPINOE [62], réalisée par l'équipe de A. PINES est un exemple de transfert de polarisation non cohérent en phase liquide entre du xénon hyperpolarisé dissous et les protons présents dans la solution. Ce transfert est basé sur la relaxation croisée entre les deux espèces ; l'augmentation de la polarisation d'un proton dépend donc en r^{-6} de la distance aux spins de xénon les plus proches, et ne peut être efficace que pour les protons « accessibles » au xénon (chaînes latérales des acides aminés impliqués dans la conformation d'un site de protéine ou protons à la surface de macromolécules par exemple). Inversement, il existe donc des protons dont le signal ne peut être accru car ils sont inaccessibles au xénon en solution.

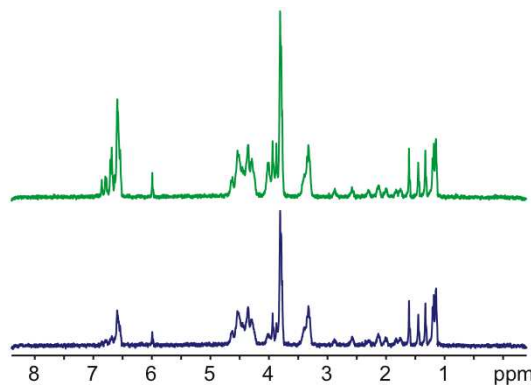


FIG. V.2 — D'après [51]. Visualisation de l'effet SPINOE : spectres ^1H de cryptophane en présence de ^{129}Xe hyperpolarisé (spectre du haut : $T_s > 0$; spectre du bas : $T_s < 0$). La différence des deux fait apparaître les protons en interaction proche avec le xénon.

L'idée fondatrice de l'expérience SPIDER est de coupler un proton non plus avec les

plus proches xénons par le biais de la relaxation croisée, mais avec l'ensemble des atomes de xénon de la solution par l'intermédiaire du couplage dipolaire à longue distance par une séquence de polarisation croisée. Si l'on veut mettre en place un transfert efficace et cohérent de polarisation, il est en effet nécessaire, d'après la règle d'or de Fermi, de croiser les niveaux Zeeman des deux espèces en présence : ^1H et ^{129}Xe . Ceci est réalisé au moyen d'un double « spin-lock », à savoir une impulsion de 90° suivie d'une irradiation de Hartmann-Hahn avec un champ radiofréquence à la résonance de chaque espèce, et d'axe tournant colinéaire avec la direction de l'aimantation de l'espèce en question. On irradie le xénon avec un champ d'une intensité $B_{\text{Xe}} = \omega_1/\gamma_{\text{Xe}}$ à sa fréquence de résonance ω_0^{Xe} , et le proton avec un champ $B_{\text{H}} = \omega_1/\gamma_{\text{H}}$ à sa fréquence de résonance ω_0^{H} . La séquence MOIST(x,-x) [63] utilisée dans une partie des expériences SPIDER décrites dans l'article ci-après est présentée en figure V.3.

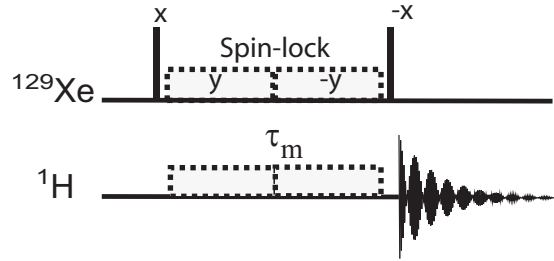


FIG. V.3 — Séquence MOIST(x,-x) utilisée dans SPIDER comme séquence de recouplage de Hartmann-Hahn entre le xénon et les protons.

Supposons que les protons soient suffisamment peu concentrés dans l'échantillon pour que l'on puisse appliquer dans leur cas le formalisme de la molécule moyenne ; on considère alors un seul proton (noté spin I) entouré d'un bain de N spins de xénon (notés chacun S_i). Durant l'irradiation, si l'on applique le double changement de représentation associé à l'opérateur unitaire

$$U = \exp(i\omega_0^I t I_z) \exp\left(i \sum \omega_0^S t S_z^i\right)$$

l'hamiltonien effectif $\tilde{\mathcal{H}}$ dans ce double référentiel tournant est semblable à la somme d'un hamiltonien Zeeman et d'un hamiltonien dipolaire, sauf que dans cette nouvelle représentation, les fréquences Zeeman sont égales pour ^1H et pour ^{129}Xe :

$$\tilde{\mathcal{H}} = \omega_1 I_Z + \omega_1 \sum_i S_Z^i + \tilde{\mathcal{H}}_d$$

Si l'on utilise des irradiations suffisamment fortes, le couplage dipolaire peut être traité comme une perturbation au premier ordre de l'hamiltonien radiofréquence. Il permet le transfert d'énergie qui assure la thermalisation des protons à la température de spin T_s du xénon dans son référentiel tournant.

V.2 Publication

Direct enhancement of any solution NMR signal using the distant dipolar fields created by highly polarized and concentrated nuclear spin systems

H. Desvaux^a, D.J. Marion, G. Huber, L. Dubois^b, and P. Berthault

Laboratoire Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, Service de Chimie Moléculaire,
URA CEA/CNRS 331 Claude Fréjacques, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Received: 9 May 2006 / Accepted: 26 July 2006
Published online: 6 October 2006 – © EDP Sciences

Abstract. Peculiar nuclear spin systems can be polarized at a level of thousands times the value obtained at thermal equilibrium, for instance by optical pumping. When concentrated, these systems create a sizeable average dipolar field which is experienced by any nuclear spin. We propose to use these distant dipolar fields for performing a polarization transfer in the Hartmann-Hahn conditions. We report the maximum enhancement value calculated using the spin temperature approach and first theoretical insights on the polarization transfer rate. Using, as an example, dissolved laser-polarized xenon, we show that by spin-locking both xenon spins and a proton spin of a solute, the polarization of the latter is enhanced. This is obtained without the existence of chemical interaction between the two entities and with characteristic rising time not directly correlated to the proton self-relaxation time. By its generality and its non-local feature, this approach could make possible nuclear magnetic resonance spectroscopy on very dilute systems.

PACS. 82.56.-b Nuclear magnetic resonance – 76.70.-r Magnetic double resonances and cross effects – 82.56.Jn Pulse sequences in NMR – 32.80.Bx Level crossing and optical pumping

1 Introduction

Liquid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) is a very powerful method for chemical analysis [1]: basically, the sensitivity of the resonance frequency of a given nucleus to its surrounding gives access to the chemical function, the scalar coupling between nuclei enables characterization of the through-bond connectivity network, and the monitoring of dipolar cross-relaxation allows 3D structure determination. It remains that the inherent sensitivity of NMR relative to other spectroscopies is low. This arises from the small involved energies, which induce poor nuclear polarization and detection at low frequencies [2]. As a consequence, NMR studies of sub micromolar solutions or real tests of quantum computing by liquid-state NMR [3] are beyond the present capabilities. Beside new detection schemes [4–6] which fields of application are for the present time limited, the technical solutions used to improve the signal to noise ratio with inductive detection consist in increasing the static magnetic field B_0 and/or designing new probeheads and electronic

detection circuits. Nevertheless the former solution, which was systematically exploited since the early days of NMR, is inherently limited by the properties of magnetic materials [7]. Nowadays, even for protons of high gyromagnetic ratio γ_I , the nuclear thermal polarization P_I

$$P_I = \tanh \frac{\gamma_I \hbar B_0}{2kT} \quad (1)$$

at room temperature T is smaller than 8×10^{-5} in the highest NMR spectrometer magnets. Various methods such as optical pumping [8], dynamic nuclear polarization [9,10] or use of parahydrogen [11] can provide nuclear spin systems with very high polarization P_S (> 0.01) inducing huge signal enhancement factor ($K_S > 10^3$) relative to the thermal equilibrium one, but only on specific atoms or molecules. In 1996, Navon et al. [12] proposed the SPINOE method which benefits from the dipolar cross-relaxation to transfer the polarization of dissolved laser-polarized xenon to other nuclei. A decade later, this approach appears to be efficient only for solute molecules exhibiting affinity for xenon [13–16]. We describe here a completely different approach, in which the highly polarized spin system transfers its polarization to the solute nuclear spins of interest using the distant dipolar fields the former creates. These coherent interactions are used to couple the two nuclear spin systems. The

^a e-mail: hdesvaux@cea.fr

^b Present address: Service de Chimie Inorganique et Biologique, 17 avenue des Martyrs, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble, France.

polarization transfer is performed through dipolar recoupling obtained by radio-frequency (rf) irradiations in the Hartmann-Hahn conditions. Since the present approach is based on long-distance dipolar interactions, affinity between the highly polarized spin system and the solute is not required. Thus any molecule can benefit from the signal enhancement. After having described the principle of this experiment, we report in the present paper the calculation of the expected ^1H signal enhancement based on the spin temperature model. We, then, theoretically tackle the problem of the polarization transfer rate, revealing the complexity of the dynamics in this spin system. Finally we report first experimental illustrations of this approach using laser-polarized xenon as highly polarized system.

2 Theoretical principles of the experiment

2.1 Concept

Any given spin experiences dipolar fields created by all its neighbors. Since each of these interactions depends on the angle between the involved internuclear vector and the static magnetic field direction, the molecular Brownian motion, present in liquids, averages out short-range contributions but long-range dipolar interactions remain. The given spin consequently experiences a sum of long distance dipolar effects which has a negligible effect, except when the concentration and/or the polarization are large [17].

For instance, the average dipolar field superimposes to the static magnetic field, and typically a protonated solvent such as water in a standard NMR tube located inside a 14 T magnet at 293 K produces a field of 2×10^{-8} T [18]. Thus, the resonance frequencies of all protons are shifted by about 0.8 Hz depending on the direction of the solvent magnetization. Resorting to a highly polarized spin system allows the preparation of much larger average dipolar fields [19]. Indeed the shift δ , given by [18]:

$$\delta = -\frac{\mu_0}{3} 1000 \xi c_S N P_S \gamma_S \hbar \gamma_I \quad (2)$$

appears to be linearly dependent on the concentration c_S , the polarization P_S and the gyromagnetic ratio γ_S of the source of dipolar field. Finally N is the Avogadro's number, μ_0 the vacuum magnetic permeability and ξ is a factor dependent of the sample geometry ($-1/2 \leq \xi \leq 1$).

During the last decade many other effects created by distant dipolar fields in high resolution NMR have been reported: detection of cross-peaks in 2D CRAZED spectra between spins of different molecules [17], even located inside distinct containers [20], cross-precession affecting the observed splitting between protons in scalar coupling [21], chaotic behavior [22–25], polarization transfer [26,27], precession frequency determination by remote detection [27], ... All these effects result from intermolecular coherences evolving under the influence of long range dipolar Hamiltonians [28–30].

Polarization transfer based on free evolutions under the influence of dipolar interactions presents the drawback to lead to anti-phase coherences which need to be refocused. Hence, a polarization transfer depends on the two distant dipolar fields, created by each of the two species, respectively. It has consequently been developed for a two-species systems which concentrations are high [26,27]. In contrast, we suggest here to achieve this polarization transfer by using a Hartmann-Hahn recoupling scheme [31], i.e. in the presence of simultaneous on-resonance rf irradiations of matched amplitudes applied on the source and solute spins. Thus in-phase polarization transfer under the influence of distant dipolar fields becomes possible. We suggest to call this experiment by the acronym SPIDER for Spin-Polarized Induced Enhancement by Hartmann-Hahn dipolar Recoupling. Essentially, the key idea is to sufficiently match the energy levels of the proton and highly polarized spin systems in the rotating frame by adjusting the rf amplitudes, in order to mix the states, through the influence of the distant dipolar fields.

2.2 Formal description

For deriving a theoretical description of the SPIDER experiment, we consider, without loss of generality, a spin system composed of, for the source of polarization, n spins S^k , let say xenon, and, for the solute spin, of one proton I . In the absence of rf irradiations, the full spin Hamiltonian is:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \omega_S S_z^k + \omega_I I_z + \sum_{k=1}^n \mathcal{H}_{S^k I} + \mathcal{H}_{\text{dip}}^{SS} \quad (3)$$

where we have successively, the Zeeman static Hamiltonians, the xenon-proton dipolar interactions $\mathcal{H}_{S^k I}$ and the homonuclear xenon-xenon dipolar interactions $\mathcal{H}_{\text{dip}}^{SS}$. In a first step, we shall split the dipolar Hamiltonians according to their time properties: (i) those which are randomly time-dependent due to the Brownian motion and which contribute to dipolar self- and cross-relaxation, leading for instance to SPINOE; (ii) those which are “static” since the two spins are too distant for their dipolar interaction to be averaged by the translational diffusion motion. The n xenon spins are consequently split in $n - N$ located in a volume close to the proton for which the dipolar interactions are fully averaged out, and N spins for which static dipolar contributions, which can be truncated relative to the static Zeeman interaction, remain (Fig. 1). Considering only the non-random Hamiltonian, equation (3) becomes:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \omega_S S_z^k + \omega_I I_z + \sum_{k=1}^N \mathcal{H}'_{S^k I} + \mathcal{H}'_{\text{dip}}^{SS} \quad (4)$$

with the truncated dipolar interactions $\mathcal{H}'_{S^k I}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{S^k I} &= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{r_{S^k I}^3} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{S^k I}}{2} 2 S_z^k I_z \\ &= d_k S_z^k I_z \end{aligned} \quad (5)$$

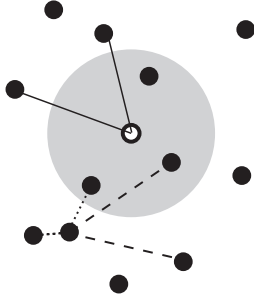


Fig. 1. Schematic representation of the nature of dipolar interactions between xenon (filled circles) and proton (open circle) spins. In the gray area, the $n - N$ heteronuclear Xe-H dipolar interactions are averaged out by the Brownian motions. The N other xenon spins are located outside inducing “static” dipolar interactions (solid lines). Now considering xenon-xenon interactions, typically some interactions, as illustrated by the dotted lines, are averaged out by the Brownian motions (even if the two spins belong to the N set) inducing cross-relaxation while others (dashed lines) are “static” inducing cross-polarization. As illustrated in this figure, in fact the n xenon spins have to be considered.

where $\theta_{S^k I}$ is the angle between the internuclear vector $\vec{S^k I}$ of length $r_{S^k I}$ and the static magnetic field direction. $\mathcal{H}'_{\text{dip}}^{SS}$ is the sum of all static xenon-xenon dipolar interactions after truncation relative to the Zeeman Hamiltonian (see Sect. 2.4.2 and Fig. 1 for a discussion on which xenon spins have to be considered).

Considering as an example, the free transverse evolution of the proton spin, one obtains:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle I_+ \rangle &= i\omega_I \langle I_+ \rangle + i \sum_{k=1}^N d_k \langle S_z^k I_+ \rangle \\ &= i\omega_I \langle I_+ \rangle + i \langle I_+ \rangle \sum_{k=1}^N d_k \langle S_z^k \rangle \\ &= i(\omega_I + 2\pi\delta) \langle I_+ \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

where we have used the fact that there is no correlation between distant spins [28], and where δ is the average dipolar field created by the xenon spins (Eq. (2)). $2\pi\delta$ is in fact equal to the first moment $\mathcal{M}_{I_1}^{IS}$ of the heteronuclear dipolar interaction. Equation (6) proves that the precession frequency of the proton is influenced by the distant dipolar fields created by xenon spins.

When we apply on resonance rf irradiations, the non-random Hamiltonian becomes

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{k=1}^n \omega_S S_z^k + \omega_I I_z + 2\omega_1^S \cos \omega_S t \sum_{k=1}^n S_x^k \\ &\quad + 2\omega_1^I \cos \omega_I t I_x + \sum_{k=1}^N d_k S_z^k I_z + \mathcal{H}'_{\text{dip}}^{SS}. \end{aligned} \quad (7)$$

So in the doubly rotating frame (unitary transformation by $U = \exp(i(\omega_I t I_z + \sum_{k=1}^n \omega_S t S_z^k))$, the effective

Hamiltonian $\widetilde{\mathcal{H}}$ is:

$$\widetilde{\mathcal{H}} = \omega_1^S \sum_{k=1}^n S_x^k + \omega_1^I I_x + \widetilde{\mathcal{H}}_{\text{dip}}^{SS} + \sum_{k=1}^N d_k S_z^k I_z. \quad (8)$$

The last term of equation (8) does not commute with the Zeeman interaction in the rotating frame and induces the polarization transfer. In the following we shall denote OZ the effective field axes in the rotating frame, which are parallel to Ox . In this rotating frame, we have to truncate the dipolar interactions relative to these Zeeman interactions, since $|d_k| \ll |\omega_1^{I,S}|$. Hence:

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathcal{H}} &= \omega_1^S \sum_{k=1}^n S_z^k + \omega_1^I I_z + \widetilde{\mathcal{H}}_{\text{dip}}^{SS} \\ &\quad + \sum_{k=1}^N \frac{d_k}{4} (S_+^k I_- + S_-^k I_+). \end{aligned} \quad (9)$$

Obviously the last term ensures an effective coupling between the two baths, when the Hartmann-Hahn condition:

$$|\omega_1^I - \omega_1^S| \lesssim |d_k| \quad (10)$$

is fulfilled¹. More rigorously and using analogy with cross-polarization in solids, the difference between proton and xenon rf field amplitudes should be smaller than about the square root of the second moment \mathcal{M}_{2I}^{IS} created by the heteronuclear dipolar interactions on the proton (see Sect. 2.4.1 and Ref. [32]). Finally the term $\widetilde{\mathcal{H}}_{\text{dip}}^{SS}$ in equation (8) ensures the existence of a real xenon spin bath to which the proton is coupled (see Fig. 1 and Sect. 2.4.2).

2.3 Limit value of the ^1H signal enhancement

The spin temperature model allows the calculation of the maximum ^1H signal enhancement disregarding the effects of relaxation and its comparison to the polarization transfer rate. For this, the large polarization of the xenon spin requires special attention, since the high temperature approximation can become invalid ($P_S > 0.1$ in our experiments). At thermal equilibrium and assuming a low polarization, the density matrix is:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{th}} &= \frac{\exp(-\beta_L \mathcal{H})}{\text{Tr}(\exp(-\beta_L \mathcal{H}))} \simeq \frac{1 - \beta_L \mathcal{H}}{2^{n+1}} \\ &= \frac{1}{2^{n+1}} \left(1 - \sum_{k=1}^n \beta_L \omega_S S_z^k - \beta_L \omega_I I_z \right) \end{aligned} \quad (11)$$

where $\beta_L = \hbar/kT$ is the inverse spin temperature of the lattice. In these conditions, the xenon signal after a 90°

¹ If we do not assume that the rf irradiations are applied on-resonance, their amplitudes have to be replaced by the effective field amplitudes $\Omega_{I,S} = \sqrt{\omega_1^{I,S2} + \Delta_{I,S}^2}$, where $\Delta_{I,S}$ are the frequency offsets. Moreover the coupling is scaled down by the factor $(\sin \vartheta_I \sin \vartheta_S)$ with $\vartheta_{I,S} = \arctan(\omega_1^{I,S}/\Delta_{I,S})$.

hard pulse along Oy which transforms σ_{th} in σ'_{th} is proportional to:

$$\begin{aligned}\langle S_x \rangle &= \text{Tr} \left(\sigma'_{th} \sum_k S_x^k \right) = -\frac{\beta_L \omega_S}{2^{n+1}} \sum_{k,l} \text{Tr}(S_x^k S_x^l) \\ &= -\frac{n\beta_L \omega_S}{4}.\end{aligned}\quad (12)$$

For a laser-polarized xenon sample, the xenon density matrix is:

$$\begin{aligned}\sigma_{pol} &= \frac{\exp(-\beta_{pol} \omega_S \sum_k S_z^k)}{2^{n+1} \cosh^n \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2}} \\ &= \frac{1}{2^{n+1}} \left(1 - 2 \tanh \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2} \sum_k S_z^k \right. \\ &\quad \left. + \text{multispin coherences} \right)\end{aligned}\quad (13)$$

where the multispin coherences are intermolecular coherences of types $S_z^k S_z^l$, $S_z^k S_z^l S_z^m$, ... We can deduce the laser-polarized xenon signal:

$$\langle S_x \rangle = \text{Tr} \left(\sigma'_{pol} \sum_k S_x^k \right) = -\frac{n}{2} \tanh \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2} \quad (14)$$

where σ'_{pol} is the density matrix after a 90°_y hard pulse. From the xenon signal enhancement factor K_S , the spin temperature of polarized xenon can be deduced:

$$\beta_L \omega_S K_S = 2 \tanh \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2}. \quad (15)$$

During the Hartmann-Hahn transfer and for a time short relative to the self-relaxation times, the energy of the spin system is conserved [32–35]. But due to the dipolar coupling the xenon and proton baths will converge towards the same spin temperature in the rotating frame. In this representation, we assume for simplicity that the Zeeman Hamiltonian $\omega_1^S \sum_k S_z^k + \omega_1^I I_Z$ is large relative to the dipolar energy contribution. The energy is consequently:

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{H} \rangle &= \text{Tr} \left(\sigma_i (\omega_1^S \sum_k S_z^k + \omega_1^I I_Z) \right) \\ &= \text{Tr} \left(\sigma_f (\omega_1^S \sum_k S_z^k + \omega_1^I I_Z) \right)\end{aligned}\quad (16)$$

where σ_i and σ_f are the density matrices at the beginning and end of the irradiation². Using equation (13), assuming a saturated proton magnetization at initial time and

² In this energy conservation, we consider the n xenon spins and not the restricted number N of xenon spins in static dipolar interactions with proton, since the existence of secular cross-relaxation between xenon spins and of static Xe-Xe dipolar interactions (cf. Sect. 2.4.2) ensures that the xenon spin bath comprises all spins.

denoting β'_{pol} the xenon inverse spin temperature in the rf irradiation of amplitude ω_1^S , one finds for the energy at initial time:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{n}{2} \tanh \frac{\beta'_{pol} \omega_1^S}{2} \quad (17)$$

β'_{pol} is deduced from the expression of the density matrix:

$$\beta'_{pol} = \frac{\omega_S}{\omega_1^S} \beta_{pol}. \quad (18)$$

At the end of the spin-lock, based on the spin temperature model, the energy conservation indicates:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{n+1}{2} \tanh \frac{\beta'_f \omega_1^S}{2} \quad (19)$$

where the Hartmann-Hahn condition $\omega_1^I = \omega_1^S$ is used. β'_f is the inverse final spin temperature in the rotating frame. We finally deduce:

$$\tanh \frac{\beta'_f \omega_1^S}{2} = \frac{n}{n+1} \tanh \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2}. \quad (20)$$

In the laboratory frame, when the two irradiations are stopped and then the evolution of the xenon and proton magnetization are decoupled:

$$\tanh \frac{\beta_f \omega_I}{2} = \frac{n}{n+1} \tanh \frac{\beta_{pol} \omega_S}{2}. \quad (21)$$

We can consequently deduce the maximum proton signal enhancement K_I relative to thermal equilibrium:

$$K_I = \frac{\tanh(\beta_f \omega_I / 2)}{\beta_L \omega_I / 2} = \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{n}{n+1} K_S. \quad (22)$$

By this SPIDER approach, we can consequently expect large proton signal enhancement since K_S is routinely larger than 10000 for xenon in a 11.7 T magnet with our experimental apparatus. Even larger K_I values can, a priori, be achieved using system with higher polarizations [36–40], or polarized ^3He of which the gyromagnetic ratio is three times larger than that of ^{129}Xe .

2.4 Insights into the transfer rate

Whereas the spin temperature approach predicts a large signal enhancement (Eq. (22)), the effective achievable ^1H signal enhancement depends on the polarization transfer rate relative to the relaxation processes. The calculation of the spin dynamics based on the Hamiltonian $\tilde{\mathcal{H}}$ (Eq. (8)) is obviously difficult due to:

1. the non-local nature of the interactions leading to correlations between molecular motions and Hamiltonians averaging,
2. the fact that we deal with a $n+1$ spin Hamiltonian composed of non-commutating terms,
3. the high polarization of xenon spin system which forbids one to reduce the initial density matrix to the two first terms $1 - \beta_L \mathcal{H}$,

4. the somewhat arbitrary separation between the N xenon interacting through static dipolar interactions with proton and the $n - N$ non directly interacting (Fig. 1),
5. the fact that the dipolar interactions between the n xenon spins can be “static” or time-dependent,
6. the effect of rf field inhomogeneities, which makes that fulfilling the Hartmann-Hahn condition (Eq. (10)) on the whole sample is impossible, with current commercial apparatus.

By the complexity of the theoretical problem and the limited amount of knowledge deduced from the experiments, we only report in the present paper different clues to tackle this problem.

2.4.1 Initial build-up rate

The initial time evolution of the proton magnetization can be calculated starting from the Liouville-von Neumann equation, using the Hamiltonian \mathcal{H} expressed in the doubly rotating frame (Eq. (8)) and the initial density matrix $\tilde{\sigma}_{\text{pol}}^0$:

$$\tilde{\sigma}_{\text{pol}}^0 = \frac{\exp\left(-\beta'_{\text{pol}}\omega_1^S \sum_{k=1}^n S_Z^k\right)}{2^{n+1} \cosh^n \frac{\beta'_{\text{pol}}\omega_1^S}{2}}. \quad (23)$$

At the initial time, for the first derivative, one finds:

$$\left.\frac{d\langle I_Z \rangle}{dt}\right|_0 = -i\text{Tr}\left([I_Z, \mathcal{H}]\tilde{\sigma}_{\text{pol}}^0\right) = 0 \quad (24)$$

and for the second derivative at $t = 0$, one finds:

$$\begin{aligned} \left.\frac{d^2\langle I_Z \rangle}{dt^2}\right|_0 &= -\text{Tr}\left([[I_Z, \mathcal{H}], \mathcal{H}] \tilde{\sigma}_{\text{pol}}^0\right) \\ &= -\sum_{kl} \frac{d_k d_l}{16} \text{Tr}\left([I_Z, I_+ S_-^k + I_- S_+^k] \cdot [I_+ S_-^l + I_- S_+^l, \tilde{\sigma}_{\text{pol}}^0]\right) \\ &= -\tanh \frac{\beta_{\text{pol}}\omega_S}{2} \sum_{k=1}^N \frac{d_k^2}{16} = -\mathcal{M}_{2I}^{IS} P_S \quad (25) \end{aligned}$$

$$= \frac{N}{8n} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N d_k^2 \right) \langle S_Z \rangle = \frac{2}{n} \mathcal{M}_{2I}^{IS} \langle S_Z \rangle \quad (26)$$

where \mathcal{M}_{2I}^{IS} is the second moment of the heteronuclear dipolar interaction as usually computed.

In the present derivation, we have typically assumed that it exists a cut-off distance r_{cut} defining two regions of the space³, one ($r < r_{\text{cut}}$) for which the $n - N$ xenon-proton dipolar interactions are averaged out by the Brownian motion and the other region ($r > r_{\text{cut}}$) for which the remaining N dipolar interactions are static (Fig. 1).

³ Due to the second-order Legendre polynomial dependence of $\mathcal{H}_{S^k I}$, r_{cut} is dependent on $\theta_{S^k I}$.

This distinction is obviously ill-defined, since the distance r_{cut} increases as the square root of the time during which molecular diffusion can take place. A more correct treatment requires to consider the n dipolar interactions $\mathcal{H}_{S^k I}^I$ as time dependent interactions and to introduce xenon-proton dipolar correlation functions. Such a treatment has been developed by Warren and Ahn in the case of free evolution [26].

Even if equation (26) does not allow real predictions on the transfer rates due to the ill-defined r_{cut} value, it reveals the direct proportionality to xenon polarization but also the need for a high concentration in order to enlarge the second moment \mathcal{M}_{2I}^{IS} . Hence, the proton initial build-up can be described by an effective dipolar interaction d_{eff} :

$$d_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_{2I}^{IS}}{n}}. \quad (27)$$

By direct integration, one derives that d_{eff} is typically proportional to $\sqrt{c_S}/r_{\text{cut}}^{3/2}$, revealing the importance of the high xenon concentration and the influence of transport phenomena, through their effect on r_{cut} . This also clearly reveals that the polarization transfer rate is independent of the proton solute concentration. Resorting to a highly concentrated solute system, as done for free evolutions [26,27], is then useless.

2.4.2 Influence of the xenon-xenon interactions

As already mentioned, SPIDER presents analogies to the classical cross-polarization experiment (CP) in solids. This seems to be a nice starting point for a theoretical derivation of the transfer rate. The description of the spin dynamics for long mixing times in CP in solids has been performed using the memory function approach [34,41]. The simple extension of this CP theory to our system is inhibited by its initial assumption that the density matrix can be written at any time as $1 + \alpha\mathcal{H}_1 + \beta\mathcal{H}_2$, where \mathcal{H}_1 and \mathcal{H}_2 are the ^{129}Xe and ^1H main Hamiltonians in the rotating frame. Nevertheless the study of the CP theory reveals that for times long relative to a correlation time defined as

$$\tau_c = 1/\sqrt{\mathcal{N}_2^{SS}}, \quad (28)$$

with \mathcal{N}_2^{SS} the second moment of the xenon-xenon dipolar interactions, the dynamics of the cross-polarization can be described as an exponential process, since the source of polarization acts then as a thermal bath. The estimation of \mathcal{N}_2^{SS} , in the case of SPIDER, seems consequently crucial to define when the statistical efficient process of polarization transfer starts, replacing the slow t^2 -dependent process described in the previous Section 2.4.1.

Starting from the purely static dipolar point of view, the second moment \mathcal{N}_2^{SS} can, a priori, be computed. Its expression is however dependent on the polarization [42]:

$$\mathcal{N}_2^{SS} = (1 - P_S^2)\mathcal{N}_2^{SS}(0) + (\mathcal{N}_1^{SS})^2 \quad (29)$$

where $\mathcal{N}_2^{SS}(0)$ is the classical second moment, as computed for low-polarized spin systems [2,33]. In a first approximation, $\mathcal{N}_2^{SS}(0)$ typically depends on $1/r_{\text{cut}}^3$. Finally, \mathcal{N}_1^{SS} is the xenon first moment:

$$\mathcal{N}_1^{SS} = 2\pi \frac{3}{2} \delta \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \quad (30)$$

where the $3/2$ factor results from homonuclear dipolar interactions [34]. The present picture is nevertheless too naive. Indeed the rf field inhomogeneity truncates the summation on all spin pairs for the two first moments \mathcal{N}_1^{SS} and \mathcal{N}_2^{SS} , while the angular average appearing in the first moment (factor ξ in Eq. (2)) also differs from that in the static magnetic field.

This static description should obviously be refined by inserting correlation functions as mentioned in Section 2.4.1. But other terms have also to be considered. Indeed for deriving equation (4), we have reduced the n xenon spin system to those (N) sufficiently far away from the proton. This does not mean that any dipolar interaction between the xenon spin pair (k, l) taken among the N^2 spin pairs is not averaged out by the Brownian motion. Indeed these two spins k and l can be too close (dotted lines in Fig. 1). This kind of interactions leads to liquid-state dipolar relaxation and in particular to secular cross-relaxation in the presence of rf irradiations [43]. This last mechanism also ensures the creation and conservation of xenon spin temperature. Hence, it should have an influence on the definition of the correlation time τ_c present in the CP theory (Eq. (28)).

Estimation of \mathcal{N}_2^{SS} from the experiments is also challenging [24,25,44]. Indeed, the xenon resonance line shape strongly changes as a function of the xenon polarization (Fig. 2). First of all, it can be noticed that, for strong polarization, the line has a fine structure. Its assignment to field or concentration inhomogeneity is unrealistic, since no shimming or shaking is performed between two consecutive xenon spectra. Moreover the free induction decay is still detectable after 3 s. This effect is consequently more likely to be assigned to clustering effect, as already observed for polarized ^3He or liquid ^{129}Xe [19,45]. It results from the free evolution of xenon magnetization under the influence of xenon dipolar field, which leads to the persistence of special modes. Moreover in Figure 2, it appears that the xenon resonance line-width decreases with the polarization. Even if this behavior is consistent with equation (29), the shapes of the resonance lines reveal the complexity of the system and the presence of rf field inhomogeneity complicates even more the problem.

3 Experimental illustrations

3.1 Materials and methods

3.1.1 NMR experiments

All NMR experiments were acquired at 293 K on standard 11.7 T Bruker DRX500 running Xwinnmr software (Figs. 3, 4) or Avance500 running Topspin software (Fig. 5) spectrometers, i.e. the transmissions on the

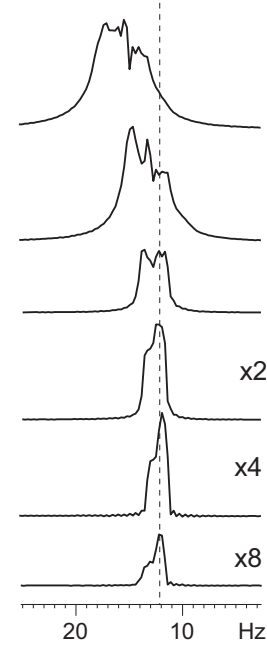


Fig. 2. Evolution of the xenon resonance line as a function of xenon polarization. $P_s = 15\%$ for the first spectrum. The same very small xenon hard pulse ($\sim 2^\circ$) is applied. Between two ^{129}Xe spectra, SPIDER experiments were acquired, reducing the xenon magnetization. Acquisition time: 3.7 s, spectra resolution 0.3 Hz/pt.

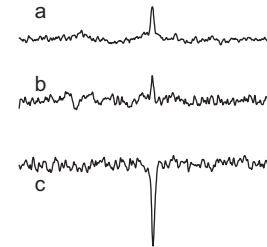


Fig. 3. Examples of polarization transfer from xenon to a singlet proton peak using the SPIDER approach. A 0.8 s mixing period was used with a recoupling scheme of simple MOIST type. (a) Thermal signal (proton signal $S = 1$). (b) and (c) SPIDER spectra with xenon polarized either (b) negatively ($S = 0.4$) or positively ($S = -1.85$) (c).

^{129}Xe and ^1H channels were fully independent. Classical three-axes gradient inverse broadband probeheads were used. On these probeheads, the ^{129}Xe coil was the exterior one and the ^1H coil the inner one. Based on this geometry, there is no spatial correlation between the rf irradiations produced by the two coils. The ^1H and ^{129}Xe rf field amplitudes were carefully calibrated by the modified nutation experiment [46] on the special NMR tubes used for the experiments. In order to avoid possible artifacts the calibration on one nucleus was performed while irradiating the other one [47]. The B_1 field distribution was typically determined using an acquired resolution of 1 Hz and the digital resolution was expanded to less than 0.1 Hz by zero-filling.

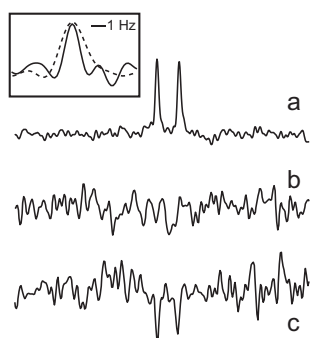


Fig. 4. Part of the ^1H spectrum corresponding to the aldehyde proton signal. (a) Thermal equilibrium signal. (b) Spectrum acquired using the SPIDER scheme without polarized xenon. (c) Spectrum acquired using the SPIDER scheme with xenon positively polarized. A DIPSI-2 recoupling scheme of 0.5 s duration was used. In insert, comparison of the peak line-width obtained using the SPIDER sequence (solid line) and classical ^1H excitation (dashed line) under the same static magnetic field homogeneity.

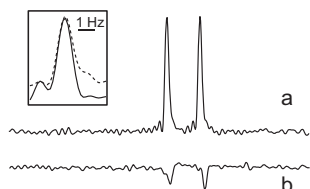


Fig. 5. Partial ^1H NMR spectra. (a) Thermal equilibrium signal, (b) SPIDER spectrum acquired using a MOIST $2\pi_x 2\pi - x$ recoupling scheme of 1 s duration. In insert, comparison of the ^1H resonance line-width of aldehyde proton acquired in exactly the same conditions. Dotted line corresponds to a simple acquisition, solid line correspond to SPIDER spectrum. The better signal to noise ratio relative to Figure 4 results from the higher solute concentration.

3.1.2 Hyperpolarized xenon

Laser-polarized xenon was prepared by the spin-exchange method [8] in batch mode using our experimental apparatus [14]. The volume of the pumping cell was 74 mL and the partial pressures were between 15 and 25 torr for xenon (96% enriched ^{129}Xe from Chemgas) and ~ 200 torr for nitrogen. The pumping cell was heated at 368 K and irradiated by a 6 W laser beam produced by a Spectra Physics titanium-sapphire laser pumped by a Spectra Physics argon laser. In order to produce a sufficient amount of xenon, three batches were accumulated in a U-shape or Y-shape tube fitting inside a battery-powered solenoid immersed in liquid nitrogen. After these steps, the solenoid and the shaped tube were transported towards the high-field NMR spectrometer and rapidly heated in the fringe field of the magnet. Xenon was then cryo-condensed into the NMR tube of interest, which was previously degassed by the freeze-pump-thaw method. By this procedure, we routinely measured xenon polarization inside the high resolution NMR spectrometer on the order of 25 to 30% for a gaseous sample. Achieving similar useful polarization in the liquid phase when dealing

with large amount of dissolved xenon appeared to be more difficult. Efficient relaxation is indeed present during the heated of the NMR tube, the dissolution and the homogenization steps. Experiments reported here were performed with polarizations of dissolved xenon measured between 10 and 15%. We finally resorted to either high-pressure 5 mm NMR tubes from Wilmad (inner diameter: 2.2 mm) closed with special glass valves (Fig. 3) or special 3 mm outer diameter NMR tubes (inner diameter: 1.6 mm) from Cortec closed by J. Young valves (Figs. 4, 5). After addition of xenon, the solution was homogenized by shaking the tube, and the tube was put back inside the magnet. Then, the magnetic field was shimmed and the absence of temperature fluctuation was checked by ^1H NMR. The reported experiments were acquired without locking the static magnetic field.

The amount of polarized xenon added to the NMR tubes was such that the final xenon pressure was about 5 bar, which makes about 1 mol.L^{-1} of xenon dissolved in deuterated cyclohexane from Eurisotop [48]. The combination of the xenon concentration and polarization led to average dipolar field created by xenon magnetization on the order of 10^{-7} T or a shift δ (Eq. (2)) experienced by protons of about 4 Hz. The solute concentrations were between 1 and 5 mmol.L^{-1} depending on the samples.

3.1.3 SPIDER pulse sequence

For the Hartmann-Hahn polarization transfer, rf field amplitudes on the xenon and proton channels were in the range 44–78 Hz. As an example, for the spectrum of Fig. 4c, the ^{129}Xe and ^1H rf field strengths at maximum probability of the distribution were equal to 57.7 Hz and the Full Widths at Middle Height (FWMH) were 1.6 and 2.3 Hz respectively; i.e. a larger rf field distribution for the inner coil. Based on the relative widths of the experimentally determined distributions for ^1H and ^{129}Xe channels, and assuming that at each frequency the probability of recoupling is equal to the lowest probability, no more than about 60% of the sample can locally experience the same ^1H and ^{129}Xe rf amplitudes. The real value is expected to be much smaller since the two coils are optimized to be fully crossed⁴. Low amplitude rf irradiations were chosen for allowing an easier adjustment of the Hartmann-Hahn conditions [47,49] and for being compatible with the amplifier attenuation digitization. The choice of low power irradiations induced the need to compensate for the observed resonance frequencies on the ^1H and ^{129}Xe spectra from the contribution of the xenon average dipolar field δ to set the carrier frequencies of the rf irradiations for the SPIDER experiments.

⁴ When the two coils are tuned at the same frequency, the rejection is typically larger than 15 dB.

3.2 Hartmann-Hahn polarization transfer

3.2.1 First illustrations

As a first illustration of SPIDER approach, we simply try to perform a polarization transfer towards an isolated ^1H singlet peak (Fig. 3). For obtaining those SPIDER spectra, we simply applied a simple MOIST ($x, -x$) [32] of 0.8 s whole duration on the ^1H and ^{129}Xe . The xenon irradiation was bracketed by two 90° hard pulses designed to rotate the xenon magnetization to the plane and back along the Oz axis. As can be observed in Figure 3, in complete agreement with the theoretical predictions (Eqs. (22, 26)) a resolved singlet is observed of which the sign depends on the sign of the xenon spin temperature. Considering the signal enhancement, for a positive xenon spin temperature, the detected signal is larger (factor 1.85) than the thermal one. With negative xenon spin temperature, the ^1H signal is not as high (0.4 times the thermal signal) but dealing with negatively polarized xenon is somewhat more difficult in particular due to radiation damping effects of xenon magnetization.

3.2.2 Unambiguous proof of transfer

Even if, using the simplest scheme, net polarization transfers were observed (Fig. 3), a better proof requires a full control of the proton magnetization build-up and applications to a doublet in order to avoid any kind of artifact which may be present at the rf carrier frequency. We consequently apply the SPIDER pulse sequence on the doublet of the aldehyde proton of trans-2 pentenal.

First, during the on-resonance selective rf irradiations of the SPIDER sequence, all dipolar cross-relaxation mechanisms are not secular since the difference of precession frequencies in the laboratory frame of the xenon and proton spins is much larger than any cross-relaxation rates [43]. The low rf amplitude (~ 60 Hz) and the large chemical shift difference between protons (1.4 kHz between H-1 and the closest proton in resonance frequency, H-2, of trans-2 pentenal) ensure that only the aldehyde proton is spin-locked, thus all ^1H - ^1H dipolar cross-relaxation rates involving H-1 vanish. Finally any cross-correlation mechanism such as CSA-DD or DD-DD would create anti-phase magnetization on the aldehyde proton, with vanishing signal intensity and would distort the H-1 peak. In summary, relaxation cannot lead to detectable ^1H magnetization after the irradiation delay τ .

Moreover as an unambiguous illustration, the Hartmann-Hahn delay during which polarization transfer takes place, was preceded by a full saturation of the proton signals by a series of 90° hard pulses followed by gradient pulses of random amplitude. This scheme was already used for selective SPINOE measurements and was shown to be reliable [14]. The aim of this saturation is to ensure that observed proton magnetization cannot result from initial magnetization and must be due to the second part of the sequence, i.e. the recoupling scheme.

Finally the used multipulse recoupling schemes set-up in such a way that the ^{129}Xe and ^1H magnetization was at the end of the irradiation was aligned with Oz . An extra 90° hard pulse on protons was applied before signal acquisition. It ensures a perfect phase relationship between the signals obtained by SPIDER and those obtained using classical 90° hard pulse acquisition. We consequently used the same phase correction for processing SPIDER spectra and classical ones.

Actually, using this pulse sequence and a recoupling scheme either of DIPSI-2 type [50] or $2\pi_x 2\pi_{-x}$ MOIST type [51], in the absence of xenon magnetization or in the case of unmatched Hartmann-Hahn conditions, spectra like that of Figure 4b are obtained, i.e. no proton signal is detected. When the Hartmann-Hahn conditions are fulfilled, a polarization transfer takes place and spectra with well-resolved peak doublet such as this of Figures 4c or 5b are obtained.

3.2.3 Features of the SPIDER spectra

The spectra obtained using the SPIDER approach exhibit special features:

1. The sign of the doublet is opposite to that of the 1D spectrum. In the present experiments, xenon was polarized by optical pumping with a positive spin temperature, which induces an observed enhancement due to SPINOE on simple 1D spectra. Since the gyromagnetic ratio of xenon is opposite to that of proton, a negative enhancement factor is expected (Eqs. (22, 26)) and in fact observed. This represents an unambiguous proof that the polarization transfer is effectively mediated by distant dipolar fields.
2. For the two experiments (insert of Figs. 4, 5), the proton lines obtained by SPIDER are narrower than those observed using classical 1D acquisition and identical field homogeneity. This is particularly visible in Figure 4: FWHM $\simeq 1.1$ Hz for the SPIDER signal and FWHM $\simeq 2.1$ Hz, for the reference spectrum. This proves that the recoupling between xenon and proton spin baths is only partial and takes place only in the voxels where the difference of the two rf field amplitudes is typically smaller [32, 49] than the heteronuclear long range dipolar coupling (Eq. (10)).
3. Considering, for instance, the experiment of Figure 4, the proton signal intensity observed using SPIDER is 20% of the thermal equilibrium signal intensity. Nevertheless, the lack of knowledge on the volume of the sample where the rf field amplitudes are matched, prevents the calculation of the achieved proton polarization. The previous remark on the line-width ensures that, in the recoupled volumes, it is superior to 0.2 times the thermal polarization.
4. This proton enhancement was obtained using a recoupling delay τ of 0.5 s, i.e. a time much shorter than the proton self-relaxation time ($T_1 = 23.4$ s). For such a duration, the ^1H thermal signal is expected to reach only 2% of the full signal. In contrast to SPINOE,

the SPIDER proton signal enhancements are driven by the xenon-proton dipolar interactions, and can consequently be speeded up relative to longitudinal relaxation by increasing the heteronuclear dipolar interactions through P_S , c_S and/or γ_S (Eqs. (2, 26)) or even through special averaging (factor ξ). Indeed distant dipolar fields effects can be enhanced using gradients [29]. This may open the way towards the obtaining of larger ^1H signal enhancement.

3.2.4 Discussion

Even if we report here clear evidences that solute NMR signals can be enhanced using the strong distant dipolar field created by a source of polarization, the signal enhancement presently achieved is rather disappointing relative to the limit value (Eq. (22)). Beside the problem of competition between the polarization transfer and the relaxation, an inherent technical restraint of the SPIDER approach resides in fulfilling the Hartmann-Hahn condition (Eq. (10)) which is severe. This is particularly true, since the transient feature of the xenon polarization prevents accurate calibrations in a short delay. Technical solutions, such as using a double matched ^{129}Xe - ^1H coil, would already allow one to fulfill the Hartmann-Hahn conditions on a larger sample volume. Moreover, the history of NMR also reveals that the combination of technical developments and well designed multi-pulse excitation schemes can solve many difficulties due to rf inhomogeneities [32, 52].

We have actually tried to benefit from the multi-pulse recoupling schemes. Indeed, the double rf irradiation of matched amplitudes were either a simple MOIST [32] as for the spectra of Figure 3 or a DIPSI-2 [50] (Fig. 4) or a multiple $2\pi_x 2\pi_{-x}$ MOIST [51] schemes (Fig. 5). The three schemes were successfully used for the recoupling with delays τ ranging from 0.4 to 1.2 s. At the present stage of development, it is hardly possible to statue on the best recoupling scheme or on the correlation between the mixing time duration and the transferred magnetization, since the key parameter appears to be the fulfilling of the Hartmann-Hahn condition by matching the two rf field amplitudes. Indeed, we experimentally optimized the ^1H rf field power by acquiring series of SPIDER spectra while incrementing the proton channel amplification by very small steps; i.e. about tenths of a Hz. This allowed us to improve our success rate, and gives an estimate of $\sqrt{\mathcal{M}_{2I}^{IS}}$. Obviously with so severe restraints, the exact rf field carrier frequencies, the possible power droop of the amplifiers, the recoupling scheme, ... may have an influence on the achieved polarization transfer enhancement. This, as well as the possible non reproducibility when dealing with highly polarized and concentrated spin systems [24], explains our present inability to characterize through experiments the transfer rate and eventually the effective signal enhancement achievable.

Based on all SPIDER experiments we run, it is also clear that the detection of SPIDER signals has always

required the presence of high xenon polarization (typically higher than about 0.1). This experimental remark cannot simply be explained in terms of the initial cross-polarization rate (Eq. (26)) since it is linear in term of polarization. Nevertheless, this fact may result from the “special” effects present when one deals with highly polarized spin systems. As mentioned in Section 2.4.2, high polarization influences the homonuclear second moment \mathcal{M}_2^{SS} . These experimental observations tend to indicate that it increases with P_S , leading to a decrease of correlation time τ_c (Eq. (28)) and thus of the duration preceding the appearance of the efficient process of polarization transfer.

4 Conclusions

In this article, we describe a new approach designed to increase the polarization of solute NMR signals using the distant dipolar fields created by a source of polarization. This source can, a priori, be a concentrated protonated solvent, when low gyromagnetic ratio nuclei are studied, or more generally any highly polarized spin system (Eq. (2)). This transfer of polarization involves a coherent Hamiltonian and not a randomly fluctuating one as in classical relaxation processes of liquid-state NMR, for example used in SPINOE approach. The present transfer is based on Hartmann-Hahn recoupling i.e. on rf irradiations, which induces severe technical restraints particularly when experiments are based on commercial spectrometers. Based on the spin temperature model, very large enhancement factors K_I are expected. In the experiments reported here and considering the same evolution duration, a proton polarization at least 10 times larger than the expected one, based on thermal relaxation, is obtained using xenon polarized at 15%. Resorting to systems with higher polarization or to nuclei with larger gyromagnetic ratio as ^3He , should induce larger dipolar interactions (Eq. (2)) and higher signal enhancement (Eq. (22)). Large enhancement factors K_I would finally require a large excess of the source spin (Eq. (22)), making the approach primarily interesting for NMR study of very dilute system or of low sensitivity nuclei.

The first theoretical insights on the polarization transfer rate as well as experiments (for instance Fig. 2) have already revealed the complexity of the spin dynamics in the present system. Any new development in this field would have to take into account the non-local and multi-spin features of the present process. Care is in particular needed since the system may always be close to surprising chaotic effects [23]. It remains that even if these studies are difficult, a final aim may be an efficient motivation. Indeed, since the distant dipolar fields are a long range effect, inducing for instance the detection of cross-peaks between nuclei belonging to different containers [20, 27], distant of tenths of millimeters, it can be imagined to transfer by SPIDER the polarization from a container where the highly polarized spin system is located to an other one containing the sample to be studied. This opens very

promising perspectives for improving the present capabilities of liquid state NMR.

We are grateful to Pr. M. Goldman and Dr. D. Sakellariou for enlightening discussions and to B. Coltrinari for expert glass-blowing. Financial supports from the French Ministry of Research (ACI #4103 to H.D.) and from the Conseil Général de l'Essonne (ASTRE program) are acknowledged.

References

1. R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetism resonance in one and two dimensions* (Clarendon Press, Oxford, 1987)
2. A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism* (Clarendon Press, Oxford, 1961)
3. S. Braunstein, C. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu, R. Schack, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1054 (1999)
4. R. McDermott, A.H. Trabesinger, M. Mück, E.L. Hahn, A. Pines, J. Clarke, *Science* **295**, 2247 (2002)
5. D. Rugar, R. Budakian, H. Mamin, B. Chui, *Nature* **430**, 329 (2004)
6. I.M. Savukov, M.V. Romalis, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 123001 (2005)
7. P.L. Kuhns, A. Kleinhammes, W.G. Moulton, N.S. Sullivan, *J. Magn. Reson. A* **115**, 270 (1995)
8. T.G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 629 (1997)
9. D.A. Hall, D.C. Maus, G.J. Gerfen, S.J. Inati, L.R. Becerra, F.W. Dahlquist, R.G. Griffin, *Science* **276**, 930 (1997)
10. J. Wolber, F. Ellner, B. Fridlund, A. Gram, H. Jóhannesson, G. Hansson, L.H. Hansson, M.H. Lerche, S. Møansson, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, J.H. Ardenkjær-Larsen, *Nucl. Instrum. Meth. A* **526**, 173 (2004)
11. J.H. Ardenkjær-Larsen, B. Fridlund, A. Gram, G. Hansson, L. Hansson, M.H. Lerche, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, *Proc. Natl Acad. Sci. (USA)* **100**, 10158 (2003)
12. G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rööm, S. Appelt, R.E. Taylor, A. Pines, *Science* **271**, 1848 (1996)
13. M. Luhmer, B.M. Goodson, Y.-Q. Song, D.D. Laws, L. Kaiser, M.C. Cyrier, A. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3502 (1999)
14. H. Desvaux, T. Gautier, G. Le Goff, M. Pétero, P. Berthault, *Eur. Phys. J. D* **12**, 289 (2000)
15. L. Dubois, P. Berthault, J.G. Huber, H. Desvaux, *C.R. Phys.* **5**, 305 (2004)
16. H. Desvaux, L. Dubois, G. Huber, M.L. Quillin, P. Berthault, B.W. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11676 (2005)
17. W.S. Warren, W. Richter, A.H. Andreotti, B.T. Farmer II, *Science* **262**, 2005 (1993)
18. H.T. Edzes, *J. Magn. Reson.* **86**, 293 (1990)
19. K.L. Sauer, F. Marion, P.J. Nacher, G. Tastevin, *Phys. Rev. B* **63**, 184427 (2001)
20. W. Richter, S. Lee, W.S. Warren, Q. He, *Science* **267**, 654 (1995)
21. M. Goldman, H. Desvaux, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 497 (1996)
22. Y.Y. Lin, N. Lisitza, S.D. Ahn, W.S. Warren, *Science* **290**, 118 (2000)
23. J. Jeener, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1772 (1999)
24. S.Y. Huang, J.D. Walls, Y. Wang, W.S. Warren, Y.Y. Lin, *J. Chem. Phys.* **121**, 6105 (2004)
25. J. Walls, F. Phoa, Y. Lin, *Phys. Rev. B* **70**, 174410 (2005)
26. W.S. Warren, S. Ahn, *J. Chem. Phys.* **108**, 1313 (1998)
27. J. Granwehr, J.T. Urban, A.H. Trabesinger, A. Pines, *J. Magn. Reson.* **176**, 125 (2005)
28. J. Jeener, A. Vlassenbroek, P. Broekaert, *J. Chem. Phys.* **103**, 1309 (1995)
29. S. Lee, W. Richter, S. Vathyam, W.S. Warren, *J. Chem. Phys.* **105**, 874 (1996)
30. J. Jeener, *J. Chem. Phys.* **112**, 5091 (2000)
31. S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **128**, 2042 (1962)
32. M.H. Levitt, D. Sutter, R.R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **84**, 4243 (1986)
33. M. Goldman, *Spin temperature and nuclear magnetic resonance in solids* (Clarendon Press, Oxford, 1970)
34. A. Abragam, M. Goldman, *Nuclear magnetism: order and disorder* (Clarendon Press, Oxford, 1982)
35. B.H. Meier, *Adv. Magn. Opt. Reson.* edited by W.S. Warren (Academic Press Inc., San Diego, 1994), p. 1
36. M. Ebert, T. Grossmann, W. Heil, E.W. Otten, M. Schafer, R. Surkau, M. Leduc, P. Bachert, M.V. Knopp, L.R. Schad, M. Thelen, *The Lancet* **347**, 1297 (1996)
37. U. Ruth, T. Hof, J. Schmidt, D. Fick, H.J. Jänsch, *Appl. Phys. B* **68**, 93 (1999)
38. A.L. Zook, B.B. Adhyaru, C.R. Bowers, *J. Magn. Reson.* **159**, 175 (2002)
39. M.S. Anwar, D. Blazina, H.A. Carteret, S.B. Duckett, T.K. Halstead, J.A. Jones, C.M. Kozak, R.J.K. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 040501 (2004)
40. M. Goldman, H. Jóhannesson, C.R. Phys. **6**, 575 (2005)
41. D.E. Demco, J. Tegenfeldt, J.S. Waugh, *Phys. Rev. B* **11**, 4133 (1975)
42. A. Abragam, M. Chapellier, J.F. Jacquinot, M. Goldman, *J. Magn. Reson.* **10**, 322 (1973)
43. H. Desvaux, P. Berthault, *Prog. NMR Spectrosc.* **35**, 295 (1999)
44. J.S. Waugh, O. Gonen, P. Kuhns, *J. Chem. Phys.* **86**, 3816 (1987)
45. B. Villard, P.-J. Nacher, *Physica B* **284–288**, 180 (2000)
46. M. Guenneugues, P. Berthault, H. Desvaux, *J. Magn. Reson.* **136**, 118 (1999)
47. H. Desvaux, R. Kümmerle, J. Kowalewski, C. Luchinat, I. Bertini, *ChemPhysChem* **5**, 959 (2004)
48. H.L. Clever, *IUPAC solubility data series* (Pergamon Press, Oxford, 1979)
49. E. Chiarparin, P. Pelupessy, G. Bodenhausen, *Mol. Phys.* **95**, 759 (1998)
50. A.J. Shaka, C.J. Lee, A. Pines, *J. Magn. Reson.* **77**, 274 (1988)
51. M.H. Levitt, *J. Chem. Phys.* **94**, 30 (1991)
52. S.J. Glaser, J.J. Quant, *Adv. Magn. Opt. Reson.* edited by W.S. Warren (Academic Press Inc., San Diego, 1996), p. 59

V.3 Les limitations de SPIDER

V.3.1 Les effets de l'amortissement cohérent

Pour commencer, revenons sur les résultats expérimentaux. En effet, ceux-ci décrivent des augmentations de niveau de signal proton d'un facteur $-1,85$ pour une polarisation de ^{129}Xe négative ($T_s > 0$), et $0,4$ pour une polarisation positive ($T_s < 0$). Si les rapports varient, l'ensemble des résultats indique un biais systématique en défaveur des expériences effectuées à polarisation positive. Or, d'après la formule (22) de l'article, nous nous attendons strictement à un taux d'accroissement proportionnel à celui du xénon (rapport d'hyperpolarisation $K_S = P/P_{th}$). Cette dissymétrie entre les deux signes de P soulève la question du rôle de l'amortissement cohérent.

La séquence de recouplage Hartmann-Hahn comporte en premier lieu une impulsion sur le xénon, qui, comme on le verra dans le chapitre VI, peut initier une émission maser, donc un retour à l'équilibre d'une partie de l'aimantation du xénon jusqu'à atteindre une aimantation totale limite (estimée dans notre cas à environ 3% et dépendant du facteur de qualité et de remplissage de la sonde) à partir de laquelle le système n'est plus suffisamment réactif pour subir de telles désexcitations. On peut donc supposer que le recouplage de Hartmann-Hahn qui suit cette impulsion est appliquée à une aimantation de xénon de polarisation moyenne à peu près égale à $|P_S^-| \approx 4\%$. Pour les polarisations négatives, le problème d'une éventuelle émission maser due à l'amortissement cohérent ne se pose pas. Or, le protocole expérimental (*cf.* IV) permet d'atteindre de façon reproductible une polarisation (positive ou négative) de l'ordre de 18-20% en solution, ce qui permet donc d'imaginer que le SPIDER en positif fonctionne avec une polarisation moyenne de $P_S^+ \approx 20\%$. En examinant les rapports :

$$\frac{P_S^-}{K_I^-} \approx -10 \quad \frac{P_S^+}{K_I^+} \approx -10,8$$

on retrouve une symétrie acceptable de l'efficacité de SPIDER en positif et en négatif, ce qui permet de se convaincre en première approximation que l'hypothèse de l'existence de masers en début de séquence de recouplage n'est pas impossible.

L'amortissement cohérent peut également jouer un rôle négatif pendant la durée du « spin-lock ». En effet, lors de l'irradiation, il se comporte comme un champ radiofréquence orthogonal à \mathbf{B}_1 qui engendre donc une nutation de l'aimantation dans le plan, autour du vecteur $\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_{rd}$ au lieu d'une simple précession autour de \mathbf{B}_1 . Cela dit, l'intensité fréquentielle du champ d'amortissement cohérent ne peut guère dépasser, avec les taux de polarisation et la sonde employés, 2 ou 3 Hz. Ainsi, l'angle du cône de nutation de l'aimantation est faible pour une irradiation correspondant à $\omega_1 = 60$ Hz : entre 1° et 3° pour des champs radiofréquence de cette intensité ou d'intensité supérieure. En effet, cette faiblesse de l'angle de nutation explique en partie le choix de recourir à des champs radiofréquence de cette amplitude, relativement faible. L'autre raison de ce choix est qu'en présence d'inhomogénéités des champs rf dans l'échantillon, le nombre de spins recouplés est inversement proportionnel à la puissance moyenne de l'irradiation.

V.3.2 Les troncatures dues aux conditions de Hartmann-Hahn

Le nombre de spins impliqués dans la recouplage SPIDER

Il est intéressant de constater que la formule (22) de l'article précédent dérive d'un calcul dont le résultat ne dépend que très faiblement (rapport $N/N + 1$) du nombre d'atomes de xénon dans la solution. Aussi dès l'instant que, pour un proton, le nombre de spins de xénon satisfaisant à la condition (10) de l'article est grand devant 1, les spins de xénon en question jouent un rôle de thermostat pour le proton. Le caractère drastique de cette condition n'apparaît donc pas dans la valeur-limite d'amplification du signal proton.

Comme stipulé en §2.4.2 de l'article, pour un temps long devant τ_c défini en (28), l'échange d'énergie augmente exponentiellement avec le temps. La valeur $\mathcal{N}_2^{SS} = \mathcal{M}_2$ peut être définie par la formule II.7 :

$$\mathcal{M}_2 = \sum_{j \in HH(I)} \delta_{ij}^2 \quad (V.1)$$

où $HH(I)$ est l'ensemble des spins de xénon (de volume noté V_{HH}) satisfaisant à la condition (10) vis-à-vis du spin du proton, I. On suppose de plus que cet ensemble est de géométrie suffisamment peu complexe pour que l'on puisse lui associer un moment \mathcal{M}_2 indépendant du spin S_i pris à l'origine. Sous cette hypothèse, la densité volumique n_{HH} de xénon dans $HH(I)$ (donc en nombre de xémons dans $HH(I)$) vaut :

$$n_{HH} \int_d^D \frac{1}{r^6} r^2 dr \approx n_{HH} d^{-3}$$

où d est comme défini précédemment la plus petite distance d'approche moyenne entre 2 spins de xénon, appartenant dans ce contexte à $HH(I)$ et non à l'ensemble de l'échantillon. D est le plus grand rayon de $HH(I)$, supposé plus grand que d de plusieurs ordres de grandeur. Pour un ensemble $HH(I)$ suffisamment peuplé, d^{-3} est égal en bonne approximation à n . Ainsi, \mathcal{M}_2 est proportionnel à n^2 et τ_c à $1/n_{HH} V_{HH}$.

On comprend donc par ce calcul la non-linéarité des résultats de SPIDER vis-à-vis de la concentration de xénon, mais surtout, on voit que le nombre de spins satisfaisant aux conditions (10) est crucial pour l'abaissement de τ_c , donc pour atteindre pendant le recouplage cette croissance exponentielle de la polarisation du proton.

Un modèle de distribution des champs RF

Le calcul effectué dans la discussion du chapitre IV peut être adapté dans le cas d'un proton et d'un bain de xénon, en prenant en compte qu'on ne se place plus dans le référentiel du laboratoire mais dans la représentation décrite au début de ce chapitre : dans ce double référentiel tournant, on peut remplacer le terme Zeeman par l'hamiltonien créé par les champs rf. Comme un terme Zeeman, aux puissances considérées, le terme d'échange dipolaire peut être considéré comme une perturbation au premier ordre. Tout revient donc à remplacer le champ statique par le champ rf émis par la bobine proton pour le proton, et par le champ rf émis par la bobine large-bande pour le xénon. L'inhomogénéité de ces deux champs radiofréquence est représentée en figure V.4.

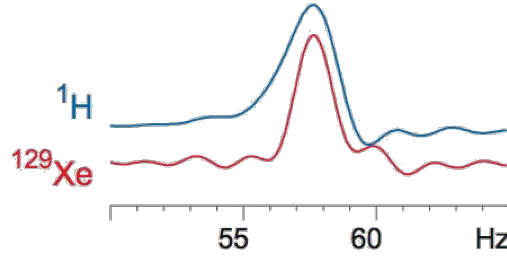


FIG. V.4 – Inhomogénéité des champs rf d’une sonde Bruker TBI500 (ancienne génération) dans un spectromètre Bruker 500 MHz pour des champs nominaux de 57,5 Hz proton mesurée par la méthode décrite en [64].

On voit sur cette dernière figure que les bobines possèdent une dispersion de puissance caractéristique de l’ordre de 2 Hz sur 57,5 Hz sur le volume d’induction. De plus, comme sur la sonde TBI500 les fréquences ^{129}Xe et ^1H sont portées par des bobines différentes, ces variations spatiales de champ rf n’ont aucune raison d’être corrélées. Ainsi, c’est donc le calcul de $S_{\text{no corr}}$ que nous pouvons adapter à la situation du spin-lock. Supposons que les deux courbes d’inhomogénéité ci-dessus puissent être représentées par exemple par une lorentzienne¹ de fréquence centrale $\nu_1^0 = \omega_1/2\pi = 57,5$ Hz et de largeur $\Delta\nu_1 = \Delta\omega_1/2\pi = 2,5$ Hz. En négligeant la partie angulaire, on peut estimer la quantité de spins de xénon satisfaisant les conditions de Hartmann-Hahn pour un proton soumis à la pulsation ν_1^0 :

$$n_{HH}(\omega_1^0) = \frac{n}{2\pi\Delta\omega_1} \int_d^D 2\pi r^2 dr \int_{\omega_1^0 - \Delta/r^3}^{\omega_1^0 + \Delta/r^3} \frac{1}{1 + \frac{(\omega_1 - \omega_1^0)^2}{\Delta\omega_1^2}} d\omega_1 \quad (\text{V.2})$$

où

$$\Delta = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar}{4\pi}$$

On définira par la suite les bornes d’intégration d et D . L’intégrale en ω_1 s’intègre en $2\Delta\omega_1 \arctan(\Delta/\Delta\omega_1 r^3)$, et cette quantité vaut donc :

$$n_{HH}(\omega_1^0) = 2n \int_d^D \arctan \frac{\Delta}{\Delta\omega_1 r^3} r^2 dr \quad (\text{V.3})$$

En effectuant dans V.3 le changement de variable $u = \Delta/\Delta\omega_1 r^3$ on trouve :

$$n_{HH}(\omega_1^0) = \frac{n\Delta}{3} \int_{\frac{\Delta}{\Delta\omega_1 D^3}}^{\frac{\Delta}{\Delta\omega_1 d^3}} \frac{\arctan u}{u^2} du \quad (\text{V.4})$$

L’ordre de grandeur de $\Delta/\Delta\omega_1 d^3$ ne peut dépasser $2 \cdot 10^{-3}$ (pour $d > 50$ nm), on peut donc aisément remplacer $\arctan u$ par u dans V.4 :

¹L’assimilation de la puissance spectrale dans le volume de la bobine à une lorentzienne est envisagée ici afin de simplifier les calculs, et dépend de la géométrie de chaque sonde.

$$n_{HH}(\omega_1^0) = \frac{n\Delta}{3} \int_{\frac{\Delta}{\Delta\omega_1 D^3}}^{\frac{\Delta}{\Delta\omega_1 d^3}} \frac{1}{u} du = n\Delta \ln 10 \log \frac{D}{d} \quad (\text{V.5})$$

Les bornes d'intégration d et D dans les calculs précédents représentent respectivement les plus petite et plus grande distances entre les protons et les spins de xénon dont l'interaction dipolaire n'est pas moyennée par le mouvement brownien ; la dépendance logarithmique amoindrit grandement leur influence sur le calcul, typiquement $1 < \log D/d < 10$. Pour les valeurs numériques de l'expérience ($n \approx 6 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$, $\Delta \approx 2 \cdot 10^{-25} \text{ rad.s}^{-1}.\text{m}^3$), on trouve donc :

$$120 \lesssim n_{HH}(\omega_1^0) \lesssim 1200$$

Le calcul précédent n'est bien sûr qu'une première approximation, mais il est utile de noter plusieurs déductions de son expression analytique comme de sa valeur numérique :

- La valeur trouvée ne dépend pas de $\Delta\omega_1$ (tant que $\Delta\omega_1 \ll d^3\Delta$). Contrairement à ce qui est annoncé dans l'article, il semble donc que l'inhomogénéité des champs radiofréquence ne soit pas ici un facteur limitant de l'efficacité de SPIDER.
- L'indépendance vis-à-vis de $\Delta\omega_1$ permettrait de ce fait d'augmenter la puissance d'irradiation du recouplage de Hartmann-Hahn et donc d'imaginer un recouplage plus efficace entre les protons et les spins de xénon.
- Le calcul numérique prévoit un recouplage de chaque proton avec au moins 120 spins de xénon, pour un rapport de concentration xénon/« proton-cible » (proton aldéhyde du trans-2-pental) dans un rapport 1000 pour 1. Cette valeur fonde donc *a posteriori* l'approche statistique présentée dans l'article en paragraphe §2.3, mais pose également de ce fait la question de l'inefficacité de SPIDER.

Ces conclusions ne doivent cependant pas cacher le fait que le calcul précédent dépend fortement de la corrélation spatiale des champs radiofréquence proton et xénon. Le premier point devient par exemple sujet à caution si cette corrélation est faible (cas le plus classique d'une sonde à double bobine).

Le calcul présenté ci-dessus n'est en fait qu'un décompte du nombre de spins de xénon participant à la thermalisation d'un proton. Or, l'efficacité de la thermalisation est liée plus à la grandeur du terme d'échange d'énergie – ici, le couplage dipolaire $^1\text{H}-^{129}\text{Xe}$ – qu'à la capacité calorifique du thermostat (tant que les spins de xénon sont en nombre statistique). Cette remarque est l'argument principal d'utilisation d'une sonde à double accord $^1\text{H}-^{129}\text{Xe}$: pour une telle sonde, les variations de champ rf sont corrélées spatialement, les spins de xénon recouplés avec un proton seront statistiquement plus proches que dans le cas d'une sonde à deux bobines. Le couplage moyen entre le proton et les spins de xénon sera donc d'autant plus fort et la thermalisation d'autant plus rapide.

V.3.3 La dynamique de spins de SPIDER

Vers un traitement rigoureux des couplages dipolaires aléatoires

NB : le calcul qui suit dans cette section présuppose une matrice densité parfaitement connue et égale à ρ_0 définie en Eq. V.7. Or, la réalité est bien plus complexe : dans le régime

hors-équilibre associé à la température de spin T_s , le mouvement brownien (ajoutant un caractère aléatoire aux couplages dipolaires), ou encore la mémoire du système de spins induisent un comportement stochastique de la matrice densité qui requiert une prise de moyenne sur l'ensemble des évolutions possibles, comme cela est fait dans le cas de la théorie classique de la relaxation.

Un des problèmes-clés du traitement du recouplage dans l'expérience SPIDER est, comme on a pu le voir dans les calculs précédents, l'apparition *ad hoc* d'une distance d au-delà de laquelle tous les couplages dipolaires sont statiques et en-deçà de laquelle ils sont aléatoires et doivent donc être négligés ; or, cette distance varie temporellement du fait de la diffusion ($d \approx \sqrt{Dt}$). Comme mentionné dans les pistes citées dans l'article en §2.4.2 et §4, nous présentons ici une tentative de calcul prenant en compte les fonctions de corrélations.

Aussi, si l'on veut tenir compte des effets de la diffusion et, entre autres, de la relaxation dipolaire translationnelle, il faut réintroduire la dépendance temporelle de l'hamiltonien dipolaire. Il est possible pour cela d'effectuer un traitement analogue à celui présenté en I.4 où l'on voit que les couplages aléatoires mènent à la relaxation. Chaque variable de position des spins $x_i(t)$, $y_i(t)$ et $z_i(t)$ dépend du temps. Ceci empêche de dériver l'équation d'évolution sous la forme Eq. II.18. En représentation interaction, son intégration formelle peut par contre toujours s'écrire² :

$$\forall t, \quad \rho(t) = \rho_0 - \imath \int_0^t [\mathcal{H}(t_1), \rho(t_1)] dt_1$$

où $\rho_0 = \rho(t=0)$, ce qui permet d'exprimer $\rho(t)$ en série d'intégrales :

$$\begin{aligned} \rho(t) = \rho_0 - \imath \int_0^t dt_1 [\mathcal{H}(t_1), \rho_0] - \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 [\mathcal{H}(t_1), [\mathcal{H}(t_2), \rho_0]] + \dots \\ + (-\imath)^k \int_{0 < t_k < \dots < t_1 < t} dt_1 \dots dt_k [\mathcal{H}(t_1), [\dots, [\mathcal{H}(t_k), \rho_0] \dots]] \end{aligned} \quad (\text{V.6})$$

Au prix d'un hamiltonien dépendant du temps, on peut donc de nouveau se ramener à une expression de $\rho(t)$ dépendant exclusivement et linéairement de la condition initiale ρ_0 . Pour des raisons pratiques, on tronque habituellement le développement présenté en Eq.V.6 au deuxième ordre. Ainsi, on ne pourra prédire l'évolution que pour un temps limité pour lequel la prise en compte des deux premiers ordres en t est suffisante.

Comme on se place ici dans le référentiel tournant, on adopte les nouvelles notations correspondant aux changements d'axe suivants :

$$\begin{aligned} x &\leftrightarrow Z \\ y &\leftrightarrow X \\ z &\leftrightarrow Y \end{aligned}$$

Considérons un proton unique dont l'opérateur spin est noté \mathbf{S} et une populations de xénon d'opérateurs de spin \mathbf{I}_i . Le couplage entre \mathbf{I} et \mathbf{S}_i est noté δ_i et le couplage dipolaire entre \mathbf{I}_i et \mathbf{I}_j est noté δ_{ij} . Dans la suite de ce calcul, on ne considère que l'évolution sous

²Le calcul suivant n'est valable que dans le référentiel tournant ; pour simplifier la notation, on omet le signe « \sim » signalant un opérateur considéré dans ce référentiel.

l'effet des termes à fréquence nulle (dans le référentiel du laboratoire) de l'hamiltonien dipolaire, de type $\delta_i S_z I_z^i$. Après l'impulsion de 90° sur le proton et le xénon, avant de débiter le double spin-lock (instant considéré $t = 0$), la matrice densité vaut :

$$\rho_0 = \rho(t = 0) = 2^{-(N+1)} \mathbf{1}_S \prod (\mathbf{1}_i - \mathcal{J} I_z^i) \quad (\text{V.7})$$

On souhaite trouver l'évolution – sur cet intervalle de temps limité – des cohérences aboutissant à des valeurs moyennes observables sur le proton, en phase de détection, autrement dit $\langle S_Z \rangle(t)$. En injectant V.7 dans V.6 multipliée à gauche et à droite par l'opérateur S_Z , et en prenant la trace, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle S_Z \rangle(t) = & -i \int_0^t \text{Tr}([\mathcal{H}(t_1), \rho_0] S_Z) dt_1 \\ & - \int_0^t \int_0^{t_1} \text{Tr}([\mathcal{H}(t_1), [\mathcal{H}(t_2), \rho_0]] S_Z) dt_1 dt_2 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.8})$$

En utilisant la propriété $\forall A, B, C \text{ Tr}([A, B]C) = -\text{Tr}([C, B]A)$ dans chaque intégrale on déduit de V.8 :

$$\begin{aligned} \langle S_Z \rangle(t) = & -i \int_0^t \text{Tr}([S_Z, \mathcal{H}(t_1)] \rho_0) dt_1 \\ & - \int_0^t \int_0^{t_1} \text{Tr}([S_Z, \mathcal{H}(t_1)] [\mathcal{H}(t_2), \rho_0]) dt_1 dt_2 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.9})$$

soit encore :

$$\begin{aligned} \langle S_Z \rangle(t) = & -i \int_0^t \text{Tr}([S_Z, \mathcal{H}(t_1)] \rho_0) dt_1 \\ & - \int_0^t \int_0^{t_1} \text{Tr}([S_Z, \mathcal{H}(t_1)], \mathcal{H}(t_2)] \rho_0) dt_1 dt_2 \\ & + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.10})$$

Les seuls termes de l'hamiltonien dipolaire ne commutant pas avec S_Z sont les termes de la forme³ $\delta_i (S_+ I_-^i + S_- I_+^i)$; or $\text{Tr} \rho_0 (S_+ I_-^i + S_- I_+^i) = 0$. Le terme d'ordre 1 ne contribue donc pas au signal observable. Si l'on se limite au deuxième ordre, les termes de l'hamiltonien dipolaire générant dans cette double intégrale une trace non nulle sont les termes $\delta_i(t_1) (S_+ I_-^i + S_- I_+^i)$ pour le commutateur interne et $\delta_j(t_2) (S_+ I_-^j + S_- I_+^j)$ pour le commutateur externe. Finalement, nous obtenons donc :

$$\langle S_Z \rangle(t) = -\frac{1}{16} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 \text{Tr} \sum_i \delta_i(t_1) [S_+ I_-^i - S_- I_+^i, \sum_j \delta_j(t_2) (S_+ I_-^j + S_- I_+^j)] \rho_0 \quad (\text{V.11})$$

³Toujours dans le référentiel tournant

On applique alors les égalités suivantes :

$$\begin{aligned}\forall i \neq j, \quad [S_+ I_-^i, S_- I_-^j] &= S_Z I_-^i I_+^j \\ \forall i, \quad [S_+ I_-^i, S_- I_+^i] &= \left(\frac{1}{2} + S_Z\right)\left(\frac{1}{2} - I_Z\right)\end{aligned}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}\langle S_Z \rangle(t) = -\frac{1}{16} \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1 dt_2 &\left(\sum_{i \neq j} \delta_i(t_1) \delta_j(t_2) \text{Tr } S_Z (I_+^i I_-^j + I_-^i I_+^j) \rho_0 \right. \\ &\left. + \sum_i \delta_i(t_1) \delta_i(t_2) \text{Tr} (S_Z - I_Z^i) \rho_0 \right)\end{aligned}\quad (\text{V.12})$$

Le premier terme est nul, sa trace partielle sur l'espace $\mathcal{L}(\mathbb{S})$ étant égale à 0. La valeur finale de $\langle S_Z \rangle(t)$ au second ordre vaut donc :

$$\langle S_Z \rangle(t) = 2^{-(N+7)} \mathcal{J} \int_0^t \int_0^{t_1} \sum_i \delta_i(t_1) \delta_i(t_2) dt_1 dt_2 \quad (\text{V.13})$$

La somme $\delta_i(t_1) \delta_i(t_2)$ est une fonction aléatoire dont on doit prendre la moyenne, ce qui permet le recours annoncé en début de section aux fonctions de corrélation. Par stationnarité des variables aléatoires $\delta_i(t)$ on peut écrire :

$$\sum_i \delta_i(t_1) \delta_i(t_2) = G(t_2 - t_1)$$

où G est une fonction de module décroissant. D'après A. ABRAGAM au chapitre VIII du livre Réf. [1], il est possible de reformuler cette somme dès l'instant que l'on peut assimiler le liquide à un ensemble quasi-continu de sphères dures satisfaisant à l'équation classique de la diffusion classique. Dès lors :

$$G(t_2 - t_1) = \frac{n}{d^3} \int_0^{+\infty} [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \exp\left(\frac{-2Du^2}{d^2}(t_2 - t_1)\right) \frac{du}{u} \quad (\text{V.14})$$

où n est la densité de spins, d est la plus petite distance d'approche possible entre deux spins et $J_{\frac{3}{2}}$ est la fonction de Bessel de type j d'ordre $3/2$. On peut donc séparer les variables t_2 et t_1 sous le signe somme, aussi la double intégration de ce terme en t_2 puis t_1 peut s'écrire après inversion des signes sommes :

$$\langle S_Z \rangle(t) = \frac{2^{-(N+7)} n \mathcal{J}}{d^3} \int_0^{+\infty} \frac{du}{u} [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \int_0^{t_1} dt_1 \exp\left(\frac{2Du^2}{d^2} t_1\right) \int_0^{t_2} dt_2 \exp\left(-\frac{2Du^2}{d^2} t_2\right) \quad (\text{V.15})$$

En intégrant une fois sur t_2 :

$$\langle S_Z \rangle(t) = -\frac{2^{-(N+8)} n \mathcal{J}}{dD} \int_0^{+\infty} u [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 du \int_0^{t_1} dt_1 \left(1 - \exp\left(\frac{2Du^2}{d^2} t_1\right)\right) \quad (\text{V.16})$$

Après une nouvelle intégration, on trouve finalement la contribution au deuxième ordre du double commutateur à l'évolution de $\langle S_Z \rangle(t)$ sous la forme :

$$\langle S_Z \rangle(t) = -\frac{2^{-N} dn \mathcal{J}}{512 D^2} \int_0^{+\infty} u^3 [J_{\frac{3}{2}}(u)]^2 \left(e^{\frac{2D u^2}{d^2} t} - 1 \right) du \quad (\text{V.17})$$

Une étude numérique sommaire de la fonction ci-dessus, réalisée à l'aide de Mathematica, nous apprend que cette contribution se comporte⁴ comme $t^{0,996}$ jusqu'à un temps-limite τ dépendant de d et D , typiquement $\tau = 10^5 d^2/D$ (en s)⁵, puis sature à une valeur-limite proportionnelle à $2^{-N} dn \mathcal{J}/D^2$. Il est important de noter que ce comportement quasi-linéaire en t diffère de celui calculé ailleurs (par exemple Réf. [20]) dans des conditions analogues, où le comportement annoncé est en t^2 , et pourrait donc constituer une particularité du recouplage Hartmann-Hahn intermoléculaire en phase liquide. Le calcul qui précède doit cependant être considéré avec prudence et demande à être précisé, notamment en ce qui concerne le traitement des produits de couplages aléatoires $\delta_i(t_1)\delta_j(t_2)$ comme des variables aléatoires stationnaires dépendant uniquement de $(t_2 - t_1)$.

Cette approximation des effets des phénomènes aléatoires au deuxième ordre nous apprend malgré tout que le résultat de SPIDER dépend fortement de la possibilité d'atteindre le régime exponentiel du recouplage pendant l'irradiation. Il est donc nécessaire, si l'on veut décrire la dynamique de SPIDER, de pousser le développement qui précède aux ordres supérieurs.

Le terme de troisième ordre en t , évalué à partir de Eq. V.6 par un calcul identique à ce qui précède, est de la forme suivante :

$$\langle S_Z \rangle_3(t) = \mathcal{J}^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt_1 dt_2 dt_3 \sum_{i,j} \delta_i(t_1) \delta_{ij}(t_2) \delta_j(t_3) \quad (\text{V.18})$$

Ce terme en \mathcal{J}^2 bénéficie de la très forte polarisation, et n'est pas à proprement parler un second moment hétéronucléaire. Son expression suggère même qu'il n'est pas possible d'assimiler ce terme de troisième ordre de façon évidente à un quelconque moment d'interaction dipolaire, que ce soit d'origine hétéronucléaire (proton-xénon) ou homonucléaire (xénon-xénon). Les termes d'ordre supérieur héritent également cette particularité, ce qui implique que la dynamique de SPIDER ne pourra se limiter au calcul des moments des interactions dipolaires dans l'échantillon.

La vitesse de transfert initiale

La vitesse de transfert de polarisation aux protons à $t = 0$ est abordée en paragraphe §2.4.1 de l'article présenté dans ce chapitre, sans tenir compte de la diffusion moléculaire durant le recouplage. Les développements présentés en Eqns. V.6 à V.17 tentent de tenir compte de la diffusion dans le calcul de la vitesse initiale de transfert. La contribution des cohérences présentes dans ρ_0 à la vitesse de polarisation du proton est d'autant plus importante que leur coefficient dans le double commutateur est grand ; comme on vient

⁴Calcul réalisé par intégrations numériques successives sur u par pas de 10^{-5} entre 10^{-5} et 10^2 .

⁵ τ est compris entre $100 \mu\text{s}$ et 10^{-2} s dans nos conditions expérimentales, où l'on peut considérer que d est compris entre 1 et 100 nm.

de le voir la vitesse dépend également au troisième ordre (et aux ordres ultérieurs) des facteurs de la forme $|\delta_i(t_1)\delta_{ij}(t_2)\delta_{ij}(t_3)\dots|$. C'est en cela qu'une sonde doublement accordée peut grandement améliorer l'efficacité de SPIDER : si les spins de xénon recouplés avec le proton sont proches de ce dernier, la vitesse initiale de polarisation s'en trouve grandement augmentée.

V.4 Discussion

Les résultats expérimentaux présentés dans l'article valident l'existence d'un transfert de polarisation entre le xénon et le proton lors de l'expérience SPIDER. Les considérations précédentes permettent de suggérer que la grande différence entre la valeur finale attendue pour la polarisation du proton et le niveau effectivement atteint soit due à une dynamique trop lente de SPIDER en liquide, peut-être limitée par un trop petit nombre de spins de xénon n_{HH} effectivement recouplés avec chaque proton.

Il semble que ces différents points d'accroche pourraient être contournés avec avantage en utilisant des séquences de type ADRF. En effet, intuitivement, un découplage puis recouplage adiabatique des spins de xénon et des protons, aurait les effets bénéfiques suivants :

- la sensibilité de la méthode vis-à-vis de l'homogénéité des champs radiofréquence pourrait être décriée, notamment par des séquences de modulation de phases [65] et par l'utilisation de champs de découplage/recouplage moins intense ; ceci permettrait donc d'augmenter notablement le nombre de spins de xénon remplissant les conditions de Hartmann-Hahn.
- le passage adiabatique aux conditions de Hartmann-Hahn concomitant du xénon et du proton permet de conférer aux populations des cohérences de $S_Z I_Z^i$ et $I_Z^i I_Z^j$ une température de spin comparable à celle du xénon avant le début de l'expérience. Le grand nombre de cohérences concernées devrait augmenter la dynamique d'équilibrage des températures. Le recouplage adiabatique permettrait ensuite de transférer cette température aux populations des cohérences S_z , donc d'augmenter la polarisation des protons comme c'est le cas avec la version actuelle de SPIDER.

L'emploi d'un découplage et de recouplage adiabatique pourrait être compliqué par la présence de regroupement spectral du xénon, qui pourrait rendre inefficace les impulsions de longue durée et apporter une erreur non négligeable sur la fréquence finale d'irradiation. Pour contourner ceci, il est possible d'utiliser un gradient de champ magnétique axial d'intensité « intermédiaire », afin d'inhiber cet effet de regroupement spectral, sans pour autant élargir d'un ordre de grandeur la largeur de raie du xénon ⁶. Naturellement, l'utilisation du gradient implique une inhomogénéité en B_0 qui se superpose au problème préexistant d'inhomogénéité de $B_{1,Xe}$ et $B_{1,H}$, mais une adaptation des séquences adiabatiques existent qui permettent de contourner partiellement ces limitations [65, 66].

⁶Typiquement, un gradient élargissant la raie xénon thermique à une valeur de 5 à 6 Hz devrait remplir ces conditions.

Chapitre VI

Émissions maser chaotiques de ^{129}Xe hyperpolarisé

VI.1 Introduction

VI.1.1 Les lasers, les masers RMN

La possibilité de réaliser des masers à spins nucléaires a déjà été démontrée de nombreuses fois par le passé [67–70], que ce soit dans le cas d’espèces hyperpolarisées ou pour des systèmes de spins concentrés dont la polarisation avait été préalablement inversée (par rapport à son niveau à l’équilibre) par une impulsion rf 180° [71, 72].

La théorie des masers et lasers (voir par exemple Réf. [73]) décrit un système composé d’un grand nombre d’atomes dont on considère au moins 3 niveaux énergétiques bien définis. L’effet laser apparaît lorsque la vitesse de désexcitation des atomes dans les niveaux 2 par voie induite devient très supérieure à la vitesse de désexcitation par voie spontanée. Appelons N_2 le nombre d’atomes du système dans le niveau 2. Ces désexcitations entraînent la décroissance instantanée de N_2 :

$$\frac{dN_2}{dt} = \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{spont} + \left. \frac{dN_2}{dt} \right|_{stim} = -A_{21}N_2 - W_{21}N_2 \quad (\text{VI.1})$$

où A_{21} et W_{21} sont respectivement appelés coefficient d’Einstein de désexcitation spontanée et stimulée. La différence majeure entre ces deux modes de désexcitation est la dépendance de W_{21} vis-à-vis du nombre de photons capables d’interagir physiquement avec l’ensemble des dipôles, ou plus généralement¹ de la quantité $E(\nu_0)$ d’énergie disponible à la fréquence ν_0 dans la cavité.

Si les lasers sont basés sur la désexcitation cohérente de dipôles électriques, la RMN, elle, concerne le mélange entre niveaux énergétiques du moment magnétique des noyaux atomiques. La longueur d’onde des transitions entre ces niveaux, même à haut champ, est encore de l’ordre du mètre. Il en résulte une probabilité de désexcitation spontanée

¹Le formalisme photonique en RMN requiert l’emploi de la théorie des photons virtuels du fait des dimensions caractéristiques des expériences, toujours largement inférieures à la longueur d’onde $\lambda = 2\pi c/\omega_0$.

négligeable, par exemple pour le proton dans un champ de 11,7 T :

$$A_{21} = \frac{1}{24\pi^3} \frac{\hbar\gamma^2 c^3}{\omega^3} \approx 8,7 \cdot 10^{-24} \text{ s}^1 \quad (\text{VI.2})$$

VI.1.2 Le rôle de l'amortissement cohérent

Cette dernière valeur extrêmement faible signifie que pour un échantillon d'environ 10^{20} spins, une désexcitation radiative spontanée a lieu à peu près chaque heure, ce qui est bien évidemment totalement négligeable à l'échelle de l'expérience. La probabilité instantanée de désexcitation (ou, identiquement, l'absorption) induite est, elle, égale à $W_{21}N_\phi$, où $N_\phi = E(\nu_0)/h\nu_0$. L'amortissement cohérent est une interaction non-linéaire entre les spins et le rayonnement magnétique dans l'échantillon : plus le nombre de spins oscillant est important, plus l'énergie $E(\nu_0)$ concentrée par la bobine de facteur de qualité Q est grande. La probabilité de désexcitation stimulée (ou d'absorption, selon l'état d'un spin considéré) s'en trouve donc augmentée par le biais du facteur $E(\nu_0)$.

Il résulte de ceci que la présence d'une bobine accordée jouant le rôle de concentrateur d'énergie ou de cavité électromagnétique permet au système de spins de même déplacement chimique d'adopter des comportements cohérents. L'amortissement cohérent présent dans le volume d'induction d'une bobine accordée permet donc de faire naître dans l'échantillon des dynamiques massivement multi-spins.

VI.1.3 L'obstacle de la relaxation

L'obstacle majeur à la possibilité d'obtenir des masers stationnaires est évidemment la relaxation : en effet, contrairement aux lasers dont le pompage optique, le plus souvent par décharge électrique, permet un renouvellement continu (ou périodique) de l'inversion de populations, les niveaux nucléaires magnétiques sont plus difficiles à inverser ; les seuls dispositifs décrits [67, 69] sont ainsi basés sur un flux continu de gaz ou de liquide entre une cellule d'hyperpolarisation et une cellule d'interaction dans la cavité électromagnétique. Pour les systèmes non continûment ou périodiquement pompés, la désexcitation une fois dans la cavité se fait en une seule fois.

VI.1.4 Originalité de l'étude

L'article qui suit décrit ainsi un processus original en ce sens que :

- l'inversion de population des spins de ^{129}Xe permettant le maser est effectuée avant la dissolution de celui-ci dans l'échantillon ; l'ensemble des désexcitations cohérentes correspond donc à une décroissance stricte de l'énergie du système de spins, qui ne reçoit pas d'énergie durant l'expérience,
- la désexcitation dans le volume inductif de la bobine accordée a lieu en plusieurs bouffées de maser, et non en une seule comme c'est le cas pour les autres masers de RMN ;
- la résolution spectrale des émissions atteint 0,02 Hz pour une fréquence centrale de 138 MHz (soit une finesse égale à $1,9 \cdot 10^{11}$).

Les différentes études permettent également de prouver l'existence de regroupement spectral du bain de xénon dans l'échantillon, associé à l'apparition de modes spatiaux durant chaque émission maser ; en outre, alors que les modes d'émission maser sont dispersés dans tout l'échantillon, le regroupement spectral semble à même de compenser les inhomogénéités de champ \mathbf{B}_0 et de produire des résolutions spectrales largement inférieures à la dispersion minimale mesurée dans un spectromètre même parfaitement shimé.

VI.2 Publication

Observation of Noise-Triggered Chaotic Emissions in an NMR-Maser

Denis J.-Y. Marion, Gaspard Huber, Patrick Berthault, and Hervé Desvaux^{*[a]}

We report a new phenomenon observed when the magnetization of dissolved hyperpolarized ^{129}Xe is intense and opposite to the Boltzmann magnetization. Without radio-frequency (rf) excitation, the system spontaneously emits a series of rf bursts characterized by very narrow bandwidths (0.03 Hz at 138 MHz). This

chaotic NMR-maser illustrates the increase in the complexity of spin dynamics at high magnetization levels by unveiling an inhomogeneous spatial organization of the xenon magnetization and an apparent dependence of the xenon transverse relaxation time on its polarization and/or on time.

1. Introduction

Even if liquid-state NMR is a very powerful method for chemical analysis, it suffers from inherent low sensitivity^[1] which can be solved by resorting to transiently polarized systems such as those prepared by optical pumping^[2] or dynamic nuclear polarization.^[3,4] These solutions have had appeal through the emergence of new application fields,^[5–7] but their direct extension to all liquid-state NMR techniques might be less straightforward than anticipated. Indeed, whatever the magnetic field, the nuclear magnetization of a solution containing 50 mmol L^{−1} of ^{129}Xe polarized at 30% is identical to that of bulk water in a 11.7 T magnet at room temperature. For such high magnetization levels, the usual framework of NMR fails to describe the non-linear behaviors of spin dynamics.^[8] Non-linearities originate from two phenomena: 1) The well-known non-linear coupling between the magnetization and the detection coil, known as radiation damping (RD), tends to bring back the magnetization towards its stable state, that is, aligned with the static magnetic field.^[1,9] Its characteristic time scale T_r is defined by Equation (1):

$$\frac{1}{T_r} = \frac{\mu_0}{2} \eta Q |\gamma \mathcal{M}_0| \quad (1)$$

where μ_0 , γ , η , Q and \mathcal{M}_0 are the vacuum permeability, the nuclear spin gyromagnetic ratio, the filling and quality factors of the probe and the nuclear magnetization, respectively. 2) The long-distance dipolar couplings between spins can no longer be neglected^[8,10,11] and these distant dipolar fields (DDF) induce many unexpected results,^[12–16] but also promising applications.^[17–19] Their importance can be characterized by the average dipolar field [Eq. (2)]:

$$B_{\text{dip}} = \mu_0 \mathcal{M} \quad (2)$$

DDF affect many properties of the resonance line, which is shifted^[8,20,21] as well as broadened.^[22,23] Moreover, a pattern of narrow lines appears on the main resonance due to the spectral clustering effect.^[22]

Herein, we report and characterize a new phenomenon observed when the magnetization of dissolved hyperpolarized ^{129}Xe is prepared in its unstable state (negative xenon spin temperature) by the optical pumping process. When placed into the high-field NMR magnet—without radio-frequency (rf) excitation—the system spontaneously emits a series of rf bursts instead of one, as expected from the usual theory of RD.^[9,24,25] We show that this induces inhomogeneous spatial organization of the ^{129}Xe magnetization. Even if it appears possible to reproduce one emission leading to inhomogeneous spatial magnetization by numerical simulations, a series seems to be impossible to obtain in the framework of a classical dipolar field. We suggest that this is due to the limitation of this model, which considers high magnetization resulting from a highly concentrated solution in a high field or induced by a low spin-temperature system as identical. However, in the last case the linear expansion of the density matrix is no longer valid.

2. Results

2.1. Clear Evidence of the Presence of DDF Effects

Using our experimental apparatus,^[28] we can polarize ^{129}Xe by spin-exchange optical pumping^[2] and dissolve it, thus obtaining solutions with xenon polarization levels between 15% and 30% and concentrations between 0.05 and 1.3 mol L^{−1} in the high-field NMR magnet.^[23] This quantity of laser-polarized xenon in solution induces the appearance of various observable effects on the NMR spectra. The ^1H signal amplitude of another solute is affected by dipolar cross-relaxation (SPINOE^[29,30]) and its resonance frequency is shifted by the

[a] D. J.-Y. Marion, Dr. G. Huber, Dr. P. Berthault, Prof. H. Desvaux
Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique
URA CEA/CNRS 331, Service de Chimie Moléculaire, CEA/Saclay
91191 Gif-sur-Yvette (France)
Fax: (+33) 1 69 08 98 06
E-mail: herve.desvaux@cea.fr

average dipolar field created by the xenon magnetization [Eq. (3)]:^[10,11,20]

$$\delta_{\text{H}} = \xi \gamma_{\text{H}} B_{\text{dip}} / 2\pi \quad (3)$$

where γ_{H} is the ^1H gyromagnetic ratio and ξ is a numerical factor resulting from the spatial integration of the orientation-dependent dipolar couplings. For homogeneous magnetization, the sample geometry entirely defines ξ ($-1/2 < \xi < 1$). Under the experimental conditions described herein, with the xenon magnetization aligned with the magnetic field, effects due to DDF are also clearly visible for ^{129}Xe spectra, in particular through spectral clustering (Figure 1). This effect results

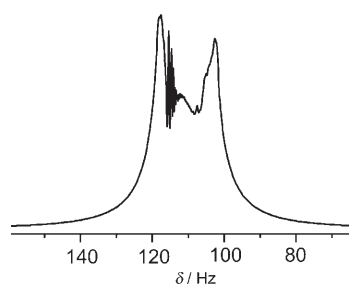


Figure 1. Example of a ^{129}Xe spectrum with spectral clustering. This induces the appearance of narrow peaks associated to very long transverse decay times on the main resonance. Highly polarized (30%) and concentrated (0.4 mol L^{-1}) dissolved xenon with a positive spin temperature is excited by a small flip angle pulse ($\sim 1.5^\circ$).

from the interplay between tiny variations of the Zeeman Hamiltonian due to field inhomogeneities or small chemical shift variations along the sample and the distant intermolecular dipolar interactions not averaged out by Brownian motion. Considering the sample as a set of local magnetization voxels, Jeener has shown theoretically that this spectral clustering is associated with the spatial organization of the voxels and their coherent collective precessions.^[26,27]

2.2. Multiple Spontaneous Maser Emissions

For samples containing xenon with a high polarization level and a negative spin temperature (meaning that the xenon magnetization is anti-aligned with the static magnetic field), we observe one or a series of rf bursts without any kind of rf excitation. In the example shown in Figure 2, eleven successive bursts are detected, and another example in Figure 3 shows three well-separated bursts. Such behavior can be observed for various values of η , Q , B_{dip} , NMR tube diameters and even in the presence of a weak static magnetic field gradient. The time dependence and the spectral features of the bursts vary during a series and between them. The first emissions are always more intense than the last ones which, however, are always the longest (up to 50 s for the last one, a duration fully incompatible with the distribution of resonance frequencies induced by magnetic field inhomogeneity). Most of them exhibit lobes due to frequency beats in their decay parts (Figure 2b).

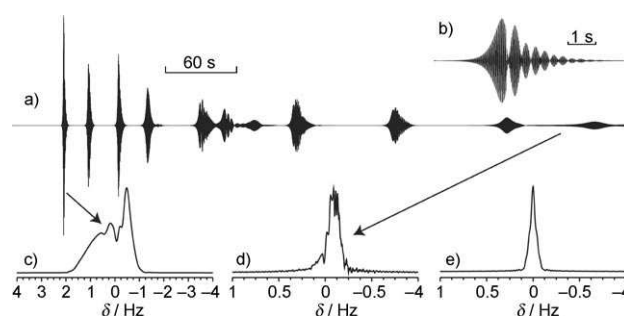


Figure 2. Experimental evidence of multiple spontaneous rf emissions. a) Time-dependence of the ^{129}Xe signal (FID) monitored during more than 8.5 min. b) This insert corresponds to the first maser; it illustrates the existence of frequency beats even for the largest magnetization and the shortest T_2 . c) Fourier transform of the first maser in absolute value mode. The existence of individual narrow peaks is clearly visible. d) As for (c), but for the last emission. Due to the long duration of this emission, the linewidth is very narrow ($\text{FWHM} = 0.103 \pm 0.011 \text{ Hz}$), which is incompatible with the static magnetic field homogeneity. e) Fourier transform of the modulus of the signal acquired during the last emission. The much narrower linewidth, $\text{FWHM} = 0.034 \pm 0.011 \text{ Hz}$, illustrates that the FID exhibits a frequency sweep during the emission, resulting from the decrease of the average dipolar field. For this experiment, the sample contains 80 mmol L^{-1} of xenon polarized at about 27% with a negative spin temperature.

The Fourier transforms of these NMR signals reveal the existence of a superposition of frequencies in each burst. The linewidths are obviously correlated to the emission lifetimes. Comparing them provides evidence of frequency sweeps during a burst (Figure 2d–e) or frequency jumps between two consecutive bursts. This appears to be compatible with variations of the average dipolar field, since part of the nuclear magnetism energy of the system is released during the rf bursts, and the associated reduction of the longitudinal magnetization changes the B_{dip} value.

At first sight, such rf emissions are similar to maser emissions such as have already been reported in the case of a laser-polarized noble gas with an NMR cell connected to the optical pumping cell.^[31,32] However, the present situation is different, since xenon is now polarized in batch-mode, dissolved and the solution homogenized by shaking. No physical means exists to replenish the xenon magnetization present in the NMR tube. After an emission, the inversion of population of the two magnetic states has decreased within the detected volume. To enable the following emission, it could be repopulated by transport mechanisms of xenon spins from a non-excited part. Atomic diffusion is not efficient enough; as the xenon diffusion coefficient in cyclohexane is ca. $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, the renewal of xenon magnetization after a burst in the 15 mm-long detection coil in less than one minute is impossible. Moreover, by means of diffusion-weighted NMR experiments performed during the first minutes of the experiment, using xenon with positive spin temperature, we carefully test that our experimental procedure of xenon addition ensures proper chemical and thermal equilibria, thus preventing the appearance of a strong transient convection.^[33] Finally, the use of 1.6 mm inner diameter NMR tubes tends to hinder convection. Thus, no macroscopic transport mechanism can explain the renewal of

population inversion within the detected volume between two consecutive emissions. This conclusion is corroborated by the intensities and time-domain dependence of the maser emissions. Thus, as shown in Figure 3, a second burst of similar amplitude is observed 10 s after the first one.

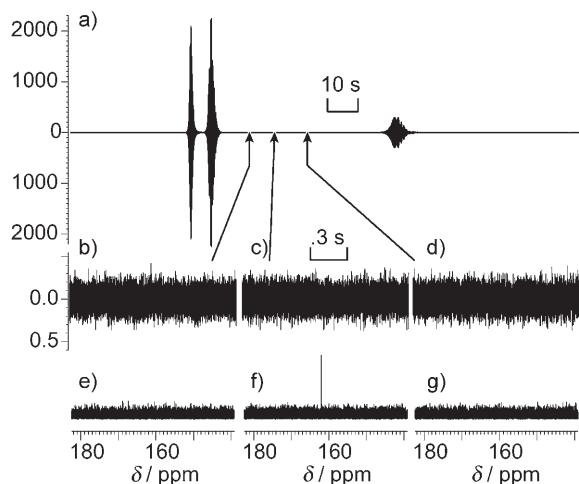


Figure 3. Experimental evidence of multiple rf emissions for a sample containing 400 mmol L⁻¹ of laser-polarized xenon at $P \approx 27\%$ with a negative spin temperature. a) Time-dependence of the ^{129}Xe signal monitored during more than 3 min. Three rf emissions are clearly visible. b)–d) Time-domain signals of 1.36 s duration starting at 58.9, 67.1 and 78.0 s after the beginning of the experiment, respectively. These three intervals are located between the second and the third emissions as indicated. e)–g) Fourier transforms of (b)–(d), respectively.

We never observe the same pattern of emissions, even using identical conditions in terms of the amount of laser-polarized xenon. Analysis by Fourier transform of the time dependence of the modulus of the magnetization during the successive emissions does not reveal the appearance of characteristic frequencies either. All these features are in agreement with chaotic behavior of the xenon magnetization.

2.3. Spatial Inhomogeneous Organization of the Xenon Magnetization

One minute after the last rf burst, the state of the system is explored by a combination of standard ^1H and ^{129}Xe NMR acquisitions. Three factors prove that the xenon magnetization has reached a stable state after the last burst, even if it remains anti-aligned with the magnetic field: 1) The measurements of xenon magnetization are enhanced by -2000 to -5000 relative to the Boltzman level. 2) The shapes of the xenon FIDs after excitation by a small flip angle pulse are clearly affected by RD [Figures 4a and b]. 3) The intensities of proton magnetization, which are smaller than their thermal equilibrium levels, that is, are negatively enhanced^[30] by SPINOE [Figures 4c and d].

Considering the proton resonance frequency as a function of the xenon magnetization, the overall shift δ_{H} can either be positive or negative from one experiment to the next (Figur-

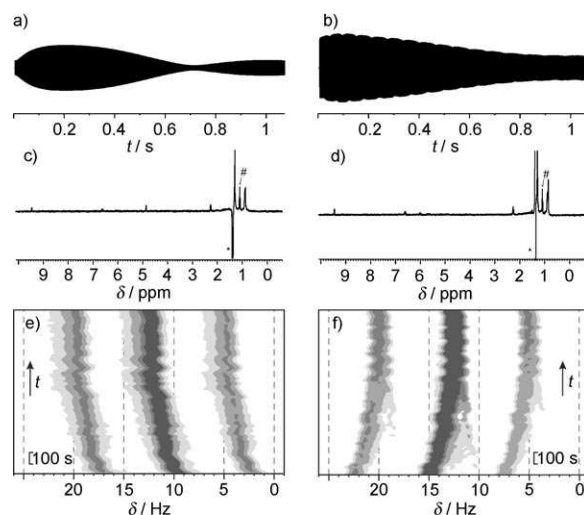


Figure 4. a) and b) ^{129}Xe FIDs and c)–f) ^1H NMR spectra corresponding to two different experiments, each acquired after a series of spontaneous ^{129}Xe rf emissions. a) and b) ^{129}Xe FIDs acquired using a small flip angle (ca. 20°). The initial magnitude of the signal starts to increase before it decays, a typical behavior when radiation damping is active and when the angle between the excited magnetization and the static magnetic field is larger than 90° . This behavior clearly indicates that the xenon spin temperature is still negative after several maser emissions. c) and d) Whole ^1H spectra, indicating variations of the ^1H signal amplitudes due to SPINOE. The ^1H signal of cyclohexane (indicated by *) is even negative, a clear proof of a negative xenon spin temperature for the two experiments. e) and f) These 2D sub-spectra correspond to cases (a) and (c), and (b) and (d), respectively. The ^1H resonance frequency (x-axis) of the methyl group of trans-2 pentenal (symbol #) is monitored as a function of time (y-axis). The xenon magnetization is reduced between two consecutive ^1H spectra by a small flip pulse (ca. 20°). The signs of the shift induced by the xenon average dipolar field are opposite in these two experiments and indicate a change of signs of ξ [Eq. (3)]. Spectrum (e) corresponds to the expected behavior for a long cylinder and a negative xenon spin temperature. In contradistinction, the behavior observed in spectrum (f) indicates an inhomogeneous spatial organization of the xenon magnetization, since the deduced ξ value is positive. For the two experiments, preparation of laser-polarized xenon and experimental conditions are identical (concentration $\sim 1.3 \text{ mol L}^{-1}$, initial polarization $\sim 17\%$).

es 4e and f), although the sign of the xenon magnetization is identical. Based on Equation (3), this experimental finding clearly indicates that the sign of ξ can either be positive or negative after a series of rf emissions, revealing an inhomogeneous spatial organization of the xenon magnetization.

3. Discussion

3.1. Analysis in Terms of Radiation Damping

In NMR, a magnetization anti-aligned with the static magnetic field is known to be in an unstable state. Any RD field, initiated by spin-noise,^[34] should be amplified so as to lead to a maser as long as T_r is shorter than the transverse self-relaxation time T_2 .^[9] Observing a negative magnetization after RD is therefore rather counterintuitive and has never been explained, although already observed.^[35] Mao et al.^[24] have reported the expression of the longitudinal magnetization as described by the Bloch equation with RD by assuming an infinite longitudinal self-relaxation time T_1 . This is a reasonable assumption since T_1 of

dissolved xenon is of the order of 1500 s. According to Equation (4):

$$\mathcal{M}_z = \mathcal{M}_0 T_r \left[\frac{1}{T_2} - \rho \tanh \rho (t - t_0) \right] \quad (4)$$

where \mathcal{M}_0 is the initial longitudinal magnetization in its unstable state ($\mathcal{M}_0 < 0$), T_2 is the transverse self-relaxation time, t_0 is the instant when the signal intensity is a maximum and ρ is [Eq. (5)]:

$$\rho = \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_2} \quad (5)$$

Inspection of Equation (4) shows that the final longitudinal magnetization [Eq. (6)]:

$$\mathcal{M}_z \Big|_{\infty} = \mathcal{M}_0 \left(\frac{2T_r}{T_2} - 1 \right) \quad (6)$$

can still be negative (sign of \mathcal{M}_0), if $T_2 < 2T_r$. Accordingly, for the second emission, the new RD characteristic rate $1/T_r^{(2)}$ is scaled down by a factor $|2T_r/T_2 - 1|$ [Eq. (1)]. Since $T_2 < T_r^{(2)}$, this second emission would be forbidden by RD theory.

Using this same framework, the time dependence of the transverse magnetization in the rotating frame according to Equation (7) is:^[24]

$$\mathcal{M}_{\perp} = |\mathcal{M}_0| T_r \rho \frac{1}{\cosh \rho (t - t_0)} \quad (7)$$

The predicted shape of the signal amplitudes appears in complete disagreement with those experimentally observed. Indeed, they reveal frequency beats and asymmetric increase and decrease of the transverse signal (Figures 2 and 3). Moreover, by integrating this signal [Eq. (8)]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{M}_{\perp} dt = \pi |\mathcal{M}_0| T_r = \frac{2}{\mu_0 \eta Q |\gamma|} \quad (8)$$

we find that the integral of the modulus of the transverse magnetization is a constant defined only by the probe specifications. All emissions are consequently expected to be of the same integral, a deduction in contradiction with the experimental measurements.

We explore the influence of an average dipolar field by numerically solving the Bloch equations, given by Equations (9)–(11), modified to take into account radiation damping and average dipolar field effects:

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_x = \frac{\delta \mathcal{M}_z \mathcal{M}_y}{|\mathcal{M}_0|} - \frac{\mathcal{M}_x \mathcal{M}_z}{|\mathcal{M}_0| T_r} - \frac{\mathcal{M}_x}{T_2} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_y = -\frac{\delta \mathcal{M}_z \mathcal{M}_x}{|\mathcal{M}_0|} - \frac{\mathcal{M}_y \mathcal{M}_z}{|\mathcal{M}_0| T_r} - \frac{\mathcal{M}_y}{T_2} \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt} \mathcal{M}_z = -\frac{\mathcal{M}_x^2 + \mathcal{M}_y^2}{|\mathcal{M}_0| T_r} - \frac{\mathcal{M}_z - \mathcal{M}_{eq}}{T_1} \quad (11)$$

where \mathcal{M}_{eq} is the thermal equilibrium magnetization level and δ is the average dipolar shift created by the xenon magnetization and experienced by itself ($\delta = 3\xi\gamma B_{dip}/2$).^[21,23] The integration of this non-linear system leads to the obtaining of a frequency sweep during the maser, and thus to xenon line broadening (Figure 6). This is experimentally observed (Figures 2d

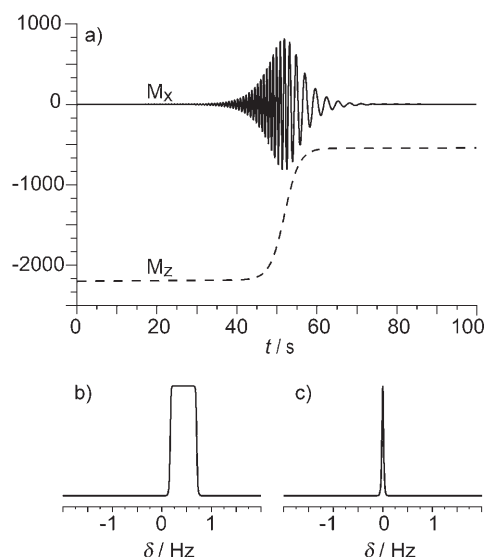


Figure 5. a) Numerical simulations of a radiation damping effect using the Bloch equations, and an average dipolar shift which is reduced during the emission. The envelope of the curve for the transverse magnetization is a hyperbolic secant, while the frequency changes according to the longitudinal magnetization. The longitudinal magnetization is still negative after the rf emission. b) Modulus of Fourier transform of the transverse magnetization. c) Modulus of the Fourier transform of the modulus of the transverse magnetization ($|\mathcal{M}_{\perp}|$). Compared to (b), the linewidth is reduced since the frequency sweep is removed by taking the modulus of the time signal. The extracted ρ value is the correct one.

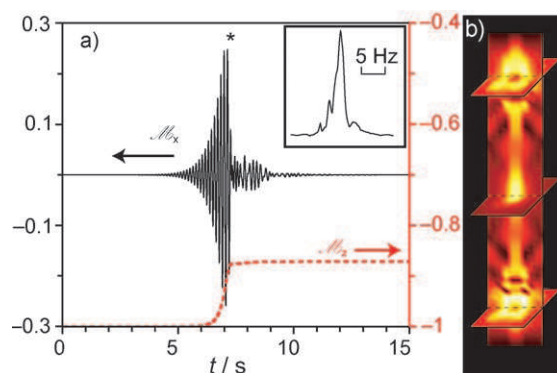


Figure 6. 3D numerical simulation including DDF and RD of an rf emission. a) Plot of the global transverse magnetization (—) and longitudinal magnetization (---, axis on the right). At the end of the emission, the longitudinal magnetization remains anti-aligned with the magnetic field. Insert: the Fourier transform of the transverse magnetization. b) Longitudinal and three transverse couples of the sample showing the local transverse magnetization at the time indicated by * in (a). One observes a quasi-symmetrical spatial mode corresponding to the rf emission.

and e) but still, neither frequency beats nor multiple rf emissions are generated.

3.2. Analysis in Terms of DDF

For samples with sizeable DDF, spectral clustering is evidenced by very narrow lines (Figure 1). We can thus reasonably propose to assign the frequency-domain peak pattern observed in Figure 2c to emissions of different spectral modes, an assumption which explains the spatial organization of the xenon magnetization, the frequency beats, the structure of the signals in the frequency domain, as well as their survival in the presence of static magnetic field gradients. Indeed, Jeener has predicted that spectral clustering can accommodate moderate spread of the Zeeman Larmor frequencies.^[27] Also, as exemplified for the experiments reported in Figures 2 and 3, which are performed with the same $\eta|\mathcal{H}_0|$ value, that is, the same coupling between the coil and the magnetization [Eq. (1)], the number of rf emissions seems to be inversely proportional to B_{dip} . Even if this seems counterintuitive, this behavior is in agreement with predictions by numerical simulations. Jeener has shown (Figure 21 of ref. [8]) that the number of spectral modes decreases when B_{dip} predominates the static magnetic field variations along the sample.

The interpretation of the key importance of DDF in these multiple maser emissions is substantiated by numerical simulations where spatial organization as well as frequency beats appear with a still-negative final xenon spin temperature (Figure 6). But, regardless of the parameters (B_{dip} , diffusion, gradients, intensity of fluctuations, etc.), multiple successive bursts do not show up. A possible and simple explanation resides in the limited size of the considered spin system (5800 voxels). On the other hand, it remains possible that the simulation is unable to describe all the physical properties of the spin system, since it is based on a classical description of distant dipolar fields with each magnetization voxel described by a classical magnetic moment, that is, by using the high-temperature approximation for the density matrix.

In fact, the spin dynamics at high polarization may be more complicated than in this simulation model. During an emission, the RD field acts on all magnetization clusters exactly like a rf irradiation, tilting them away from the static magnetic field direction, that is, out of their unstable state, even when out of resonance. As a consequence, if the condition $T_r < T_2$ is fulfilled for a given cluster (or a given isochromat, using the language of Ref. [9]), its associated transverse magnetization should grow and induce a rf emission as well. As shown by numerical simulations, this model predicts that each emission should then be initiated by the preceding one. Analysis of the series of bursts shown in Figure 3 indicates that the signal decreases to the noise level between the second and third consecutive emissions, since the voltage signal in the coil is typically 10^4 times smaller than the maximum signal detected and that it appears like noise (Figures 3b–d). Searching for correlations by Fourier transforms reveals that they are absent, present for ca. 9.5 s, then absent again (Figures 3e–g). Thus, in contrast to the usual behavior,^[9] not all fluctuations are able to create a maser.

This experiment also shows that different successive masers can be uncorrelated and initiated independently, probably by spin noise. As a consequence, the condition of growing instabilities ($T_r < T_2$) develops in a chaotic way. This leads to the apparent conclusion that the transverse self-relaxation time is time and/or polarization-dependent, a result also substantiated by the previous remark on the relative values of $T_r^{(2)}$ and T_2 . Hence, the experiment tends to indicate that both spatial and temporal reorganizations of the magnetization are required to explain the observed spin dynamics, with dynamic rates exhibiting unexpected features. There is obviously no classical mechanism which can explain such a phenomenon. One can thus reasonably question the underlying assumptions used in the numerical simulations, particularly for a system with such a low spin temperature, the linear approximation of the density matrix. Indeed, unexpected behavior, such as the modification of the transverse relaxation times, were forecasted by numerical studies in these conditions.^[38]

The conditions are consequently fully different in the case of bulk water. It certainly explains why such multiple chaotic maser emissions have never been observed in that case. Moreover, since the RD characteristic rate is strongly dependent on the gyromagnetic ratio (γ^3), proton magnetization is much more coupled to the detection coil than ^{129}Xe . Thus for protons, RD usually dominates DDF effects, preventing the observation of interplay between the two effects.

4. Conclusions

We report the unexpected chaotic behavior of laser-polarized xenon magnetization with negative spin temperature, which consists of multiple spontaneous maser emissions. The time dependence of the signal amplitude in Figures 2 and 3 exhibits many similarities to that of chaotic pulsed lasers at quasi-optical wavelengths.^[36] In the rf domain, the previously described chaotic NMR-maser^[37] used a continuous pumping and required external modulations, in contrast to our setup. Based on the Maxwell–Bloch equations, the rate parameters of our system seem to be within the range required to generate chaotic behavior,^[36] but the spectral clustering and its consequences such as the spatial organization weakens the likelihood of an homogenous resonance line itself, which allows the definition of global rate parameters. The chaos might as well result from the massive dipolar couplings between the excited spins within the cavity, an effect usually neglected in spin-masers probing fundamental physics.^[32] Whatever the origin of the chaos, the present results, obtained with B_{dip} as low as that of bulk water in a 10 T magnet, suggest that future experiments using high magnetization obtained by transient polarization processes should consider the macroscopic spin modes, disregarded in the classical treatment of liquid-state NMR. Moreover, our inability to reproduce multiple masers numerically tends to indicate that even if a comparable average dipolar field can be obtained with systems with either high concentration and high spin temperature, or low concentration and low spin temperature, the description of their spin dynamics may

differ, due to the breakdown of the linear expansion of the density matrix.

Experimental Section

Preparation of Laser-Polarized Xenon Samples: 96% isotope-enriched ^{129}Xe from Eurisotop was polarized by spin-exchange optical pumping of Rubidium^[2] using a home-made experimental apparatus.^[28] The quarter-wave plate was oriented so that the final xenon magnetization was aligned in the opposite direction to the static magnetic field (negative xenon spin temperature). After optical pumping, between one and three batches of xenon were accumulated by cryo-condensation in a U-shaped tube fitting inside the bore of a battery-powered solenoid immersed in liquid nitrogen. The whole system (solenoid and tube) was then put into the fringe field of the high-field NMR magnet, where the tube containing the polarized xenon was rapidly heated. The xenon was then transferred by condensation to the previously degassed NMR tube. After heating, this sample was immersed in a large water volume thermostated at 293 K and then vigorously shaken to ensure proper xenon dissolution and to avoid concentration gradients. The NMR tube was subsequently put back inside the high-field NMR magnet and acquisition of xenon signal started. Immediately after completion of these steps, the dissolved xenon polarization levels ranged between 15 and 30%, as measured by experiments with a positive xenon spin temperature.

The relative influences of DDF and RD can be explored by varying the probe characteristics, but also by noticing that DDF are directly dependent on the xenon concentration whilst for RD, because of the dependence of T_r on the filling factor η , the relevant parameter is the total number of spins inside the NMR detection coil. That is why different types of NMR tubes closed by J. Young valves were used. Their inner diameters ranged between 1.6 mm (3 mm outer diameter) and 4.2 mm (5 mm outer diameter). For these tubes, the relative volumes of the gaseous and liquid phases were carefully optimized in order to ensure that for a given amount of xenon in the pumping cell, the xenon quantity inside the NMR detection coil was identical for all NMR tubes. This ensured the same $\eta \cdot M_0$ factor, that is, the same T_r value, and different xenon concentrations, thus different B_{dip} values. The NMR tubes contained a solution consisting of deuterated cyclohexane as the solvent and *trans* 2-pentenal as a solute with a concentration of the order of 3 mmol L⁻¹.

NMR Experiments: All experiments were run on a Bruker Avance II spectrometer with a static magnetic field of 11.7 T and a temperature of 293 K. Data acquisition and processing was performed using Bruker Topspin software. Three different NMR probes were used with ηQ varying by a factor about 4. The data presented in Figures 2 and 3 were acquired on a Nalorac 5 mm direct broadband probe equipped with three-axis gradients, using 5 mm and 3 mm outer diameter NMR tubes, respectively. Experiments of Figure 4 were run with a Bruker TBI HNX probe and 3 mm NMR tubes. The probes were finely tuned to the ^{129}Xe Larmor frequency.^[39] Xenon time-domain signals were acquired as successive FIDs, arranged as a 2D spectrum on the Bruker Topspin software. The 2D map consisted of up to 12 FIDs of 512k points which corresponded to an acquisition time of 43.5 s per FID. We have carefully checked by electronic measurements that no rf excitation from the spectrometer took place. In fact, the effects of xenon rf emission could even be detected indirectly, since the associated variation of average dipolar field was sufficient to unlock the magnet and could consequently be observed on the ^2H channel. We also observed

maser emissions by only using the detection pathway of an external Tecmag spectrometer. In order to avoid electronic and physical artifacts, the NMR magnet lock and the shimming procedure were disabled for all the experiments presented herein.

The 2D spectra of Figure 4 consist of 64 1D ^1H spectra. They were acquired with a previously reported protocol which consists in an alternation of 90° hard pulses on the ^1H channel followed by acquisition and of $\theta \sim 20^\circ$ hard pulses on the ^{129}Xe channel followed by acquisition.^[23] This pulse scheme allows a reduction of the xenon magnetization by a factor $\cos \theta$. In this procedure, the linearity of the proton NMR response makes it a reliable probe of the ^{129}Xe magnetization for a low proton concentration. The estimation of the initial xenon polarization and its related dipolar field were performed using this exact procedure except for the quarter wave plate used during the optical pumping step, which was aligned such that the final xenon spin temperature was positive.

Numerical Simulations: Advanced numerical processing of the NMR data as well as some numerical simulations such as those presented in Figure 5 were performed using SciLab software. When we have considered two or more isochromats to explore whether the first maser emission would induce the next one, we have taken the differences of resonance frequency of the isochromats into account to compute the radiation damping field. Indeed, our RD field was typically of the order of 2 Hz, while the spread of the resonance frequency was about 10 Hz. Considering the modulus of the whole transverse magnetization to compute the RD field, as suggested,^[9] would have led to the neglect of these large offset effects.

For numerical simulations of many spin dynamics, we used the software initially developed by Jeener,^[26] according to the scheme described by Warren's group^[40] and provided by the LKB team.^[41] An initiation by noise was added. The simulation presented in Figure 6 was run with a system of $10 \times 10 \times 58$ magnetization voxels assuming no overall gradient, the long axis standing along the static magnetic field. Since the detection coil volume does not cover the whole liquid volume experimentally, the RD coupling to the coil was limited to the middle half of the sample in the simulation.

Acknowledgements

Dr. Pierre-Jean Nacher, Dr. Geneviève Tastevin and Emmanuel Baudin are warmly acknowledged for helpful comments and for providing us with the simulation software. We thank Prof. Jean Jeener, Prof. Maurice Goldman and Dr. Fabien Bretenaker for stimulating discussions. This research program is financially supported by the French Ministry of Research (ANR BLAN07-2_193759).

Keywords: magnetic properties • masers • NMR spectroscopy • spin dynamics • xenon

- [1] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon, Oxford, 1961.
- [2] T. G. Walker, W. Happer, *Rev. Mod. Phys.* **1997**, 69, 629–642.
- [3] J. H. Ardenkjær-Larsen, B. Fridlund, A. Gram, G. Hansson, L. Hansson, M. H. Lerche, R. Servin, M. Thaning, K. Golman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, 100, 10 158–10 163.
- [4] C.-G. Joo, K.-N. Hu, J. A. Bryant, R. G. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9428–9432.

- [5] M. M. Spence, S. M. Rubin, I. E. Dimitrov, E. J. Ruiz, D. E. Wemmer, A. Pines, S. Qin Yao, F. Tian, P. G. Schultz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 10654–10657.
- [6] H. Desvaux, L. Dubois, G. Huber, M. L. Quillin, P. Berthault, B. W. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11676–11683.
- [7] L. Frydman, D. Blazina, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 415–419.
- [8] J. Jeener in *Encyclopedia of NMR*, Vol. 9 (Eds.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, New York, **2002**, pp. 642–679.
- [9] M. P. Augustine, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2002**, *40*, 111–150.
- [10] J. Jeener, A. Vlassenbroek, P. Broekaert, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1309–1332.
- [11] S. Lee, W. Richter, S. Vathyam, W. S. Warren, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 874–900.
- [12] W. S. Warren, W. Richter, A. H. Andreotti, B. T. Farmer II, *Science* **1993**, *262*, 2005–2009.
- [13] M. Goldman, H. Desvaux, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 497–501.
- [14] Y. Y. Lin, N. Lisitz, S. D. Ahn, W. S. Warren, *Science* **2000**, *290*, 118–121.
- [15] M. Ledbetter, M. Romalis, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 287601.
- [16] M. E. Hayden, E. Baudin, G. Tastevin, P. J. Nacher, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 137602.
- [17] W. S. Warren, S. Ahn, M. Mescher, M. Garwood, K. Ugurbil, W. Richter, R. R. Rizi, J. Hopkins, J. S. Leigh, *Science* **1998**, *281*, 247–251.
- [18] M. P. Ledbetter, I. M. Savukov, M. V. Romalis, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 060801.
- [19] H. Desvaux, D. J. Marion, G. Huber, L. Dubois, P. Berthault, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, *36*, 25–34.
- [20] H. T. Edzes, *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*, 293–303.
- [21] A. Abragam, M. Goldman, *Nuclear magnetism: order and disorder*, Clarendon, Oxford, **1982**.
- [22] K. L. Sauer, F. Marion, P. J. Nacher, G. Tastevin, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 184427.
- [23] D. J. Marion, G. Huber, L. Dubois, P. Berthault, H. Desvaux, *J. Magn. Reson.* **2007**, *187*, 78–87.
- [24] X. A. Mao, J. X. Guo, C. H. Ye, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 15702–15711.
- [25] C. L. Davis, V. K. Henner, A. V. Tchernatinsky, I. V. Kaganov, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 054406.
- [26] J. Jeener, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1772–1775.
- [27] J. Jeener, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8439–8446.
- [28] H. Desvaux, T. Gautier, G. Le Goff, M. Pétro, P. Berthault, *Eur. Phys. J. D* **2000**, *12*, 289–296.
- [29] G. Navon, Y.-Q. Song, T. Rööm, S. Appelt, R. E. Taylor, A. Pines, *Science* **1996**, *271*, 1848–1851.
- [30] L. Dubois, P. Berthault, J. G. Huber, H. Desvaux, *C. R. Phys.* **2004**, *5*, 305–313.
- [31] M. G. Richards, B. P. Cowan, M. F. Secca, K. Machin, *J. Phys. B* **1988**, *21*, 665–681.
- [32] T. E. Chupp, R. J. Hoare, R. L. Walsworth, B. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2363–2366.
- [33] P. Berthault, H. Desvaux, *Eur. Phys. J. D* **2003**, *22*, 65–73.
- [34] T. Sleator, E. L. Hahn, C. Hilbert, J. Clarke, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 1969–1980.
- [35] P. Berthault, H. Desvaux, G. Le Goff, M. Pétro, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 52–56.
- [36] L. W. Casperson in *Lecture notes in physics “Laser physics”* (Eds.: D. Walls, J. Harvey), Springer, Berlin, **1983**, pp. 88–105.
- [37] E. Brun, B. Derighetti, D. Meier, R. Holzner, M. Ravani, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*, 156–167.
- [38] J. D. Walls, F. K. H. Phoa, Y. Y. Lin, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 174410.
- [39] D. J. Marion, H. Desvaux, *J. Magn. Reson.* **2008**, DOI: 10.1016/j.jmr.2008.04.026.
- [40] T. Enss, S. Ahn, W. S. Warren, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *305*, 101–108.
- [41] P. J. Nacher, N. Piegay, F. Marion, G. Tastevin, *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *126*, 145–150.

Received: February 27, 2008

Published online on June 3, 2008

VI.3 Dépendances temporelles des émissions

2

VI.3.1 Tentative d'analyse des émissions maser

Modèle analytique

L'extraction des paramètres temporels et spectraux des émissions visibles en figures 2 et 3 est peu aisée, du fait que les premiers masers ne possèdent pas un profil temporel comparable au modèle théorique [10], à savoir une sécante hyperbolique³. De plus, on remarque sur la plupart des émissions des figures 2 et 3 de l'article la présence de battements de fréquence, que l'on peut expliquer par une superposition temporelle d'émissions de plusieurs modes de fréquence centrale très proche. Enfin, durant une émission, le retournement d'une partie de l'aimantation induit un balayage de la fréquence centrale.

Cette dernière remarque tend à privilégier dans un premier temps l'approche non en fréquence absolue, mais en se basant sur le module de l'aimantation transversale. La présence des battements de fréquence suggère même d'analyser le carré du module de l'aimantation transversale : en effet, si l'émission temporelle $f(t)$ est la superposition de deux masers de pulsation centrale respectivement ω_a et ω_b :

$$f(t) = f_a(t)e^{i\omega_a t} + f_b(t)e^{i\omega_b t} \quad (\text{VI.3})$$

le carré du module du signal temporel s'écrit :

$$||f(t)||^2 = f_a^2(t) + f_b^2(t) + 2f_a(t)f_b(t)\cos(\omega_b - \omega_a)t \quad (\text{VI.4})$$

dont la transformée de Fourier donne la différence des fréquences de précession entre les masers a et b avec une précision accrue. Par contre, le passage au module de la FID complexe présente l'inconvénient de perdre la linéarité.

Comme rappelé en [10] ou dans la légende de la figure 5 de l'article, l'enveloppe temporelle d'un maser unique peut être écrite comme :

$$M_{\perp} = M_0 T_r \text{sech } \rho(t - t_0) \quad (\text{VI.5})$$

L'aimantation longitudinale du maser est donnée par la formule :

$$M_z = M_0 T_r \left(\rho \tanh \rho t - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VI.6})$$

Cette solution générale ne tient pas compte de la présence des champs dipolaires à grande distance qui génèrent du regroupement spectral et comme on vient de le voir un balayage de fréquence centrale dû au retournement de l'aimantation. Cela dit, pour une variation de pulsation $\Delta\omega$ petite devant ρ , la résolution numérique des équations de Bloch (effectuée

²cette partie fera l'objet d'une publication à paraître dans les mois à venir sous le titre de *Spectral and temporal features of multiple chaotic NMR-maser emissions*.

³définie par $\text{sech } x = 1/\cosh x$

en §3.2) montre que l'enveloppe n'est pas modifiée par le décalage en fréquence durant l'émission.

Une émission concomitante de deux masers est de la forme :

$$M_{\perp} = Ae^{i\omega_a(t-t_a)}\text{sech } \rho_a(t-t_a) + Be^{i\omega_b(t-t_b)}\text{sech } \rho_b(t-t_b) \quad (\text{VI.7})$$

dont le carré du module vaut :

$$|M_{\perp}|^2 = A^2\text{sech}^2 \rho_a(t-t_a) + B^2\text{sech}^2 \rho_b(t-t_b) + 2AB \cos(\omega_a - \omega_b)t \text{sech } \rho_a(t-t_a)\text{sech } \rho_b(t-t_b) \quad (\text{VI.8})$$

La transformée de Fourier des deux premiers termes vaut :

$$\mathcal{F}(\omega) = A^2 \frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_a}} e^{i\omega_a t} + B^2 \frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_b}} e^{i\omega_b t} \quad (\text{VI.9})$$

dont le carré du module vaut :

$$|\mathcal{F}(\omega)|^2 = A^4 \left(\frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_a}} \right)^2 + B^4 \left(\frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_b}} \right)^2 + 2A^2 B^2 \cos^2 \omega(t_a - t_b) \frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_a}} \frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2\rho_b}} \quad (\text{VI.10})$$

Dans cette dernière expression, les deux premiers termes sont des fonctions en forme de pic et centrées sur la fréquence nulle. Comme elles sont monotones pour $\omega > 0$ et globalement de même forme – ρ_a et ρ_b sont généralement peu différents –, il est impossible de les distinguer par un algorithme de fit. Ceci est confirmé par les simulations numériques, qui révèlent qu'on ne peut que déterminer un paramètre ρ « moyen », dépendant typiquement de la largeur de ce pic à fréquence nulle.

Le dernier terme de l'équation VI.10 peut se traduire par l'apparition d'ondulations sur le spectre de la transformée de Fourier, et entraîne également un affinement du pic principal à fréquence nulle. En fait, en raison de la décroissance très rapide de la fonction $x^2/\sinh^2 x$, l'impact de cette modulation implique que le délai $|t_a - t_b|$ entre deux maxima temporels soit supérieur à $1/\rho$. Lorsqu'on tente de prendre en considération indépendamment les deux masers successifs, pour un taux de confiance supérieur à 98%, on ne trouve jamais de situation où la prise en compte de ce terme en \cos^2 améliore significativement l'ajustement à la courbe. Cette dernière remarque nous a conduit à négliger ce terme de modulation.

La transformée de Fourier du dernier terme de l'équation VI.8 n'admet pas de solution analytique simple, excepté pour le cas très spécifique de deux masers aux paramètres identiques, centrés sur des fréquences différentes : déclenchement simultané ($t_a = t_b$) et même ρ . On trouve dans ce cas particulier pour le carré du module de la transformée de Fourier :

$$A^2 B^2 \left(\frac{\pi(\omega - (\omega_a - \omega_b))}{2 \sinh \frac{\pi(\omega - (\omega_a - \omega_b))}{2\rho_a}} \right)^2 + A^2 B^2 \left(\frac{\pi(\omega + (\omega_a - \omega_b))}{2 \sinh \frac{\pi(\omega + (\omega_a - \omega_b))}{2\rho_a}} \right)^2 \quad (\text{VI.11})$$

donc, en fait, la même fonction que vue précédemment, centrée en $\pm(\omega_a - \omega_b)$.

La transformée de Fourier des émissions maser expérimentales

Afin de mieux caractériser les émissions maser successives, nous pouvons séparer ces différentes émissions dans des FID individuelles afin d'évaluer l'application des résultats théoriques présentés précédemment à chacune d'elles. La démarche suivie ici consiste à calculer la transformée de Fourier de ces signaux temporels, puis leur puissance spectrale, et à faire l'approximation (par une méthode d'ajustement) de cette dernière par une combinaison linéaire de fonctions, composée d'une fonction $f(0, \rho_0)$ et de fonctions $f(\omega_0, \rho)$, définies par :

$$\begin{aligned} f(0, \rho_0) &= \left(\frac{\pi\omega}{2 \sinh \frac{\pi\omega}{2} \rho_0} \right)^2 \\ f(\omega_0, \rho) &= \left(\frac{\pi(\omega - \omega_0)}{2 \sinh \frac{\pi(\omega - \omega_0)}{2\rho}} \right)^2 + \left(\frac{pi(\omega + \omega_0)}{\sinh(\frac{pi(\omega + \omega_0)}{\rho})} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{VI.12})$$

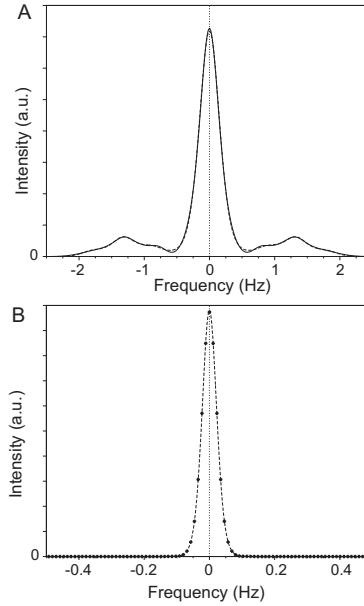


FIG. VI.1 – Exemples de puissances spectrales obtenues à partir de la transformée de Fourier du carré du module de l'aimantation transversale. Ces deux spectres correspondent à la troisième (A) et la septième (B) émission d'une série de sept masers observés pour une solution contenant $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de ^{129}Xe polarisé à environ 20%. Les meilleurs ajustements sont représentés en ligne pointillée.

L'emploi de 0 à 3 fonctions $f(\omega_0, \rho)$ suffit généralement à décrire les motifs observés. Par exemple, sur la figure VI.1, on voit l'excellente approximation de la courbe de puissance spectrale par cette combinaison linéaire de fonctions. Même si les bases théoriques justifiant le recours à une telle base de fonctions sont discutables, on voit que l'adéquation en est excellente, et qu'elles décrivent très correctement les comportements observés. Les seules exceptions constatées concernent l'ajustement des premiers masers de chaque série,

dont les pics à fréquence non-nulle sont trop élargis pour être ajustés de façon correcte. Les seuls inconvénients de cette méthode consistant à prendre le carré du module de la transformée de Fourier de la FID sont les suivants :

- l'utilisation d'une puissance plus grande tend à lisser les petites variations, et donc à renforcer lors des ajustements les poids des zones où la fonction est proche de son maximum. On y perd donc l'information portée par les petites structures de la transformée de Fourier, qui deviennent d'un poids négligeable.
- La nécessité de limiter au maximum les paramètres d'ajustement, ainsi que le passage à la fréquence carrée empêchent le retour au domaine des temps : les courbes d'ajustement ne peuvent être utilisées pour simuler le signal temporel. En effet, les diverses approximations (notamment sur la concomitance des masers) et le passage au carré font perdre toute information de phase entre les différentes fonctions f , phase qui devrait alors faire elle-même l'objet d'un algorithme d'ajustement.

Le dernier point est rédhibitoire : l'ajustement d'un nouveau paramètre serait mathématiquement hasardeux, car l'analyse consisterait alors plus en une décomposition sur une base de fonctions qu'en une réelle recherche de paramètres physiques composant l'impulsion⁴.

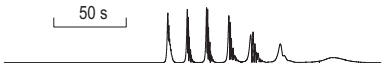
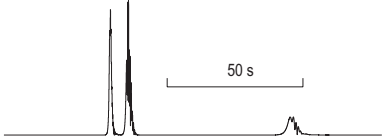
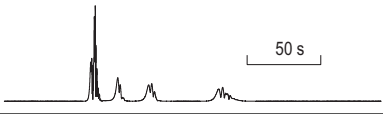
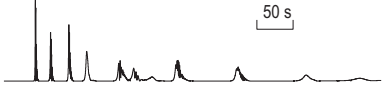
Ces précautions étant évoquées, il reste que les résultats dérivés de la présente méthode d'analyse, sans être décisifs, permettent tout de même de donner quelques arguments en faveur de l'hypothèse initiale stipulant que la forme des premières émissions est due à la superposition de plusieurs masers quasi-concomitants, sur des fréquences différentes (typiquement, on observe des différences de fréquence de l'ordre du hertz).

Le modèle primaire qui se dessine est donc le suivant : l'homogénéité de champ magnétique régnant dans la sonde permet l'apparition de regroupement spectral dans le bain de xénon, phénomène ayant pour effet de dissocier l'aimantation globale en clusters de fréquence localisés dans l'échantillon. L'initiation aléatoire (car dépendante du niveau de bruit à la fréquence Zeeman de ^{129}Xe) d'un maser peut entraîner de façon quasi-concomitante l'émission d'un autre cluster d'aimantation dans l'échantillon, à une autre fréquence, et dont le paramètre temporel ρ est lui aussi positif, le rendant instable en présence d'amortissement cohérent.

Propriétés temporelles et spectrales

On présente ici les caractéristiques de quatre séries d'émissions acquises avec le même protocole expérimental, notamment en affinant l'accord en fréquence de la sonde en réception (*cf.* VII et Réf. [74]), et dans des conditions de pompage optique identiques. Nous avons pour cela utilisé deux tubes de diamètres différents mais dont le volume de solvant était calculé pour obtenir pendant l'expérience un même nombre de spins de xénon dans le volume d'induction de la bobine. La concentration de xénon, de ce fait, variait en fonction du diamètre du tube. Nous avons donc utilisé les quatre concentrations données dans le tableau VI.1, soit en fait deux quantités de xénon hyperpolarisé pour chaque tube.

⁴En effet, la base définie en VI.12 est une base de fonctions à support quasi-compact de hauteur et d'étalement variables. Le traitement présenté dans cette partie est donc extrêmement proche du principe d'analyse par ondelettes, dont on sait la puissance pour décrire des signaux résolus temporellement. La prudence est donc de mise quant à l'extraction de paramètres ayant un sens physique à partir de cette séquence d'ajustements...

Expérience	c (mol.L ⁻¹)	$N_e/N_e(A)$	# Masers	FID (en module)
A	0,055	1	7	
B	0,35	≈ 1	3	
C	0,18	≈ 2	4	
D	0,028	≈ 2	11	

TAB. VI.1 – Caractéristiques des expériences A à D.

L'examen des colonnes 4 et 5 de la table VI.1 montre que le nombre d'émissions masers spontanées augmente avec la décroissance du champ dipolaire moyen, conformément à ce qu'on pouvait attendre en présence de regroupement spectral. Chaque émission a été analysée individuellement à l'aide des moyens décrits ci-dessus.

Tous les masers peuvent être représentés à l'aide de la base de fonctions $f(\omega_0, \rho)$, en utilisant entre une (avec dans ce cas-là $\omega_0 = 0$) et quatre fonctions, comme illustré en figure VI.1A. Pour le second cas présenté (VI.1B), aucune modulation de fréquence ne peut être détectée par la méthode utilisée. Pour les cas de la sorte, le signal temporel est correctement décrit par une unique sécante hyperbolique. Les paramètres évalués par ajustement ont bien une signification physique, mais il faut toutefois garder à l'esprit que l'importance des signaux de petite taille a été fortement diminuée par le passage au carré du module.

La figure VI.2 représente pour chaque expérience les paramètres ρ_0 , ω_0 et l'énergie émise par chaque maser. Celle-ci représente typiquement plusieurs dizaines de milliers de fois l'énergie électromagnétique délivrée par l'aimantation à son niveau thermique dans la sonde après une impulsion de 90°. Cette énergie émise tend en général à décroître au fur et à mesure de l'expérience. Pour les cas A et D utilisant un tube de 5 mm de diamètre extérieur pour lequel le champ dipolaire moyen est le plus faible, plusieurs émissions émettent la même quantité d'énergie ; la décroissance de l'énergie des masers est moins rapide et moins systématique. On voit également sur la figure que les trois paramètres dérivés de l'ajustement – l'énergie, ρ_0 et ω_0 évoluent de façon similaire au cours d'une série d'émissions.

Si l'on se base sur le modèle physique décrit ci-avant, la décroissance générale $\rho \rightarrow 0$ tout au long d'une série d'émissions, cause ou aussi bien effet du rallongement des masers,

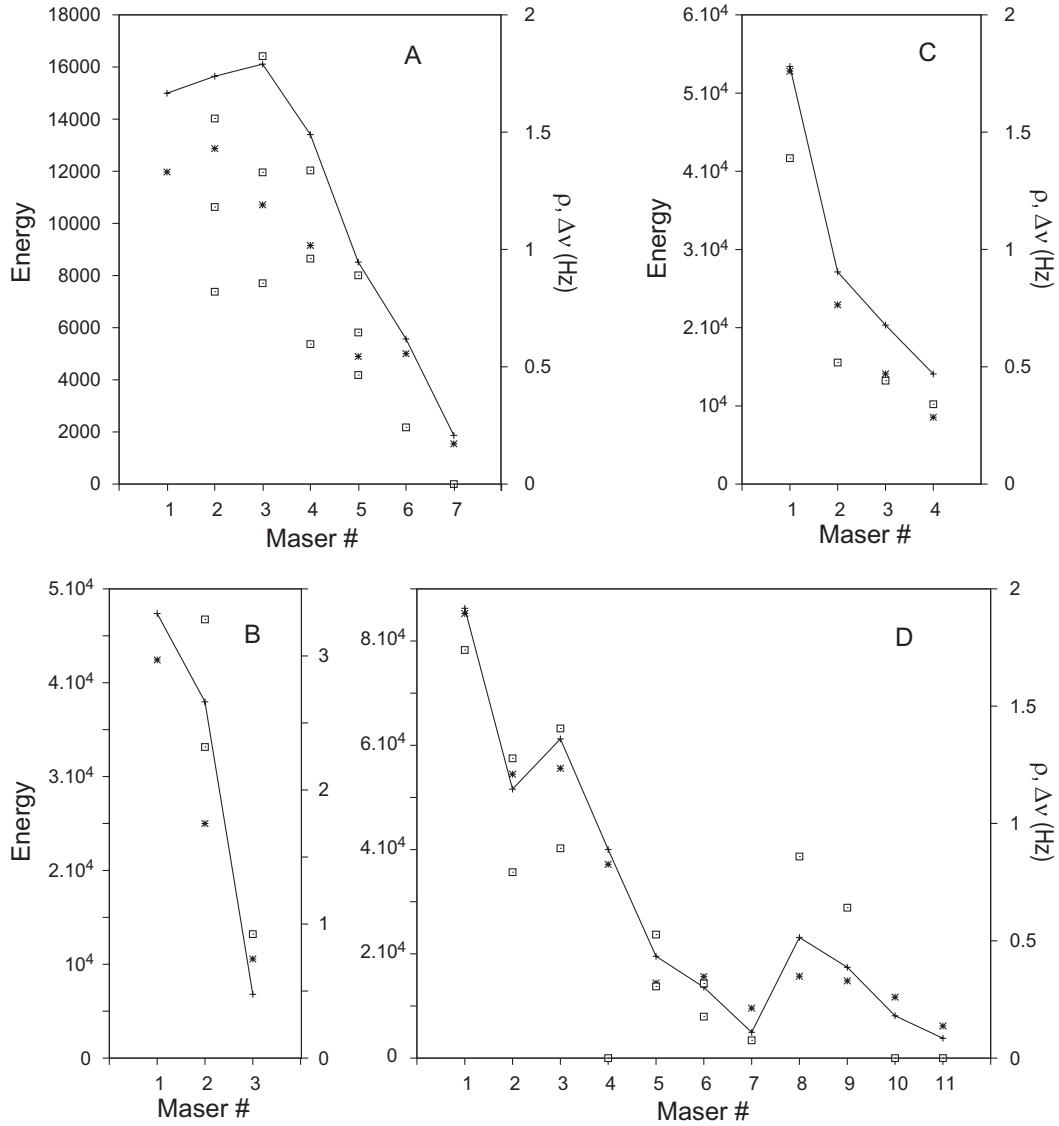


FIG. VI.2 – Variations de l'énergie électromagnétique émise, exprimée en nombre d'unités d'énergie électromagnétique émise sous forme de rayonnement après une impulsion de (ligne en traits-points, axe de gauche) 90° au niveau thermique; variations de ρ_0 (symbole *, axe de droite) et de ω_0 (symbole o, axe de droite – le nombre de points par abscisses indique le nombre de fonctions utilisées pour l'ajustement de l'émission) pour les expériences A à D. Pour le premier maser de A, les pics latéraux sont trop élargis pour permettre une détermination fiable de ω_0 des fonctions f pour les fréquences non nulles.

illustre simplement la baisse de l'aimantation longitudinale dans l'échantillon, et donc par voie de conséquence :

- l'amointrissement de l'inversion de population des spins de ^{129}Xe synonyme de la disparition de l'énergie magnétique dans le milieu,
- la diminution du couplage aimantation-bobine donc la disparition de l'effet d'amortissement cohérent (effet non-linéaire par rapport à l'aimantation transversale).

En effet, dans le modèle classique, $\rho_0 = K/T_r - 1/T_2$ où K est le facteur d'hyperpolarisation de l'aimantation ($K = M_Z/M_0$). La série de masers s'arrête donc à saturation de la condition $\rho_0 > 0$, c'est-à-dire $K = T_r/T_2$.

Comme décrit dans le modèle de traitement présenté, les valeurs calculées de ω_0 représentent les différences de fréquences centrales entre les modes. Ces valeurs sont donc directement liées au regroupement spectral, et elles dépendent naturellement du nombre de modes utilisés pour l'ajustement des pics latéraux aussi bien que du choix de la valeur ρ pour les $f(\omega, \rho)$ (fixée à ρ_0 , ou laissée libre comme paramètre d'ajustement). Néanmoins, les plus grandes valeurs de ω_0 observées correspondent toujours aux cas pour lesquels le champ dipolaire est le plus important. Un champ dipolaire important, comme c'est le cas des expériences B et C, induit donc bien un regroupement spectral efficace qui se traduit par une réduction de l'étalement de fréquences des pics latéraux, permettant ainsi leur description par un nombre limité de fonctions $f(\omega_0, \rho)$.

Les faiblesses des bases théoriques du modèle utilisé permettant d'introduire les fonctions f , limitent naturellement la possibilité d'exploiter les résultats obtenus en terme de signification physique intrinsèque. Il reste que le modèle indique clairement les relations entre le comportement temporel et ce qu'on peut en prédire en considérant les possibles effets du regroupement spectral. Ceci fonde l'interprétation des masers multiples spontanés comme étant le résultat chaotique des effets dus aux couplages dipolaires à longue distance.

VI.3.2 Vitesse de décroissance et temps caractéristique d'amortissement cohérent

Le temps de montée des émissions

Une grande partie de l'émission d'un maser peut être parfaitement décrite par une sécante hyperbolique de paramètre temporel $\rho = K/T_r - 1/T_2^*$. Si ce paramètre peut être déterminé expérimentalement, nous avons vu dans l'article que la dynamique de spins entre deux masers consécutifs peut entraîner une réorganisation de l'aimantation et permettre l'émission suivante (*cf.* figure 3 et §2.2 de l'article). La connaissance de chacun des deux termes semble utile, car chacun a une influence différente sur la dynamique globale des spins. Malheureusement, les expressions d'une émission maser ne permettent pas de discriminer leurs valeurs respectives. En outre, le regroupement cohérent et l'élargissement de la raie dû aux hautes polarisations empêchent d'interpréter les spectres ^{129}Xe pour en extraire T_2^* et T_r de façon fiable [15, 25]. L'approche suivante semble plus à même de fournir des résultats significatifs : plutôt que de considérer la largeur de raie de la résonance comme usuellement, on détermine la vitesse de décroissance des FIDs (acquises à la suite d'impulsion de quelques degrés), sous la forme $R_2^{\text{obs}} = - \left. \frac{d|\mathcal{M}_\perp|}{dt} \right|_{t=0}$, en ajustant

le logarithme du module de chaque FID ($\ln |\mathcal{M}_\perp|$) à une droite. Pour éviter les problèmes dus au regroupement spectral et aux autres instabilités dynamiques associées aux champs dipolaires, seules les 4,5 ms du début de la FID (après les 6,5 ms de réponse du filtre digital qu'on omet) sont prises en compte. Cette durée d'étude, courte en comparaison de l'inverse de l'étalement spectral (environ 6 Hz de largeur à 20% de la hauteur) et de

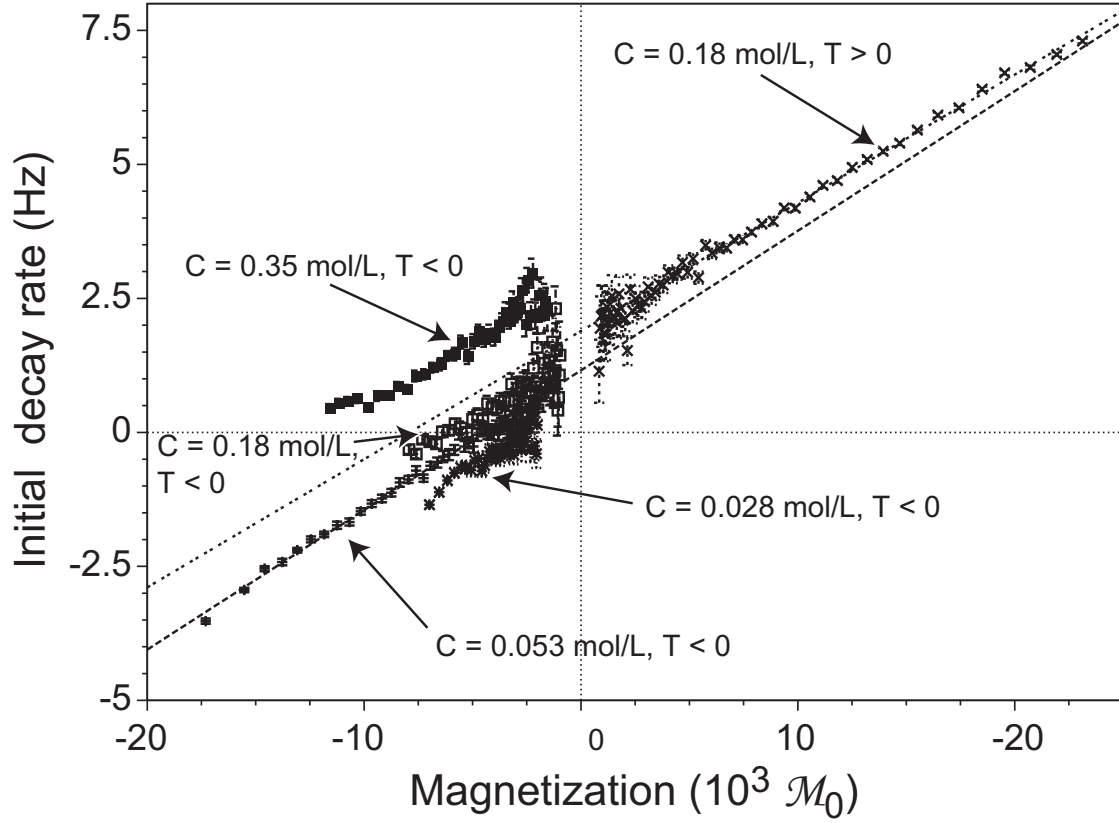


FIG. VI.3 – Évolution de la vitesse de variation initiale de l'aimantation transversale de ^{129}Xe ($R_2^{\text{obs}} = -\frac{d|\mathcal{M}_\perp|}{dt}$ à $t = 0$) pour une série de cinq expériences réalisées avec des températures de spins de xénon positives et négatives, des concentrations de xénon et des diamètres de tube RMN différents. Cette vitesse est définie comme négative : une augmentation de l'aimantation apparaît comme une valeur négative sur la figure.

l'inverse du \mathcal{M}_1 dipolaire ($\mathcal{M}_1 \lesssim 6$ Hz), est donc a priori seulement dépendant de T_r/K (mesuré de l'ordre de $T_r \approx 4000$ s).

La figure VI.3 montre l'évolution du paramètre R_2^{obs} pour une série de cinq expériences acquises dans des conditions identiques en terme de pompage optique et d'accord de sonde, mais en utilisant deux tubes de diamètre interne différent et des concentrations de xénon différentes, en utilisant le protocole décrit en Réf. [15]. Dans quatre de ces cinq expériences, la température de xénon était négative, occasionnant des émissions maser spontanées (correspondant aux expériences A à D décrites en VI.3.1) avant le début de l'acquisition des spectres xénon. La dernière expérience, réalisée avec une température positive, permet une meilleure estimation de la concentration et de la polarisation du xénon.

Un des premiers résultats de cette comparaison est que R_2^{obs} , pour les plus grandes aimantations en valeur absolue et $T_s < 0$, peut être aussi bien positif que négatif. Dans le cas négatif, cela signifie que l'amortissement cohérent domine le terme de relaxation ; dans le cas positif, (ici, pour $[\text{Xe}] = 0,35 \text{ mol.L}^{-1}$), on a au contraire $K/T_r < 1/T_2$. Ce

résultat prouve donc bien que l'aimantation finale après une ou des émissions masers n'est pas une constante.

En outre, pour chaque expérience, R_2^{obs} est linéairement dépendant de l'aimantation de xénon. Pour les cinq expériences, les pentes sont de plus quasi-identiques. Un tel comportement est bien compatible avec une variation du taux de décroissance transversal dû à l'effet d'amortissement cohérent :

$$R_2^{\text{obs}} = \frac{K}{T_r} + R_2^0 \quad (\text{VI.13})$$

où R_2^0 est la vitesse de relaxation transversale du xénon. Pour l'expérience avec une température de spin positive ($[\text{Xe}] = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$, tube de diamètre intérieur 1,6 mm), l'ajustement de T_r donne $4050 \pm 130 \text{ s}$. Connaissant la concentration de xénon, donc le niveau de son aimantation à l'équilibre thermique (21°C), on peut déduire de l'équation

$$\frac{1}{T_r} = \frac{\mu_0}{2} \eta Q |\gamma_{\text{Xe}} \mathcal{M}_0| \quad (\text{VI.14})$$

les valeurs des différents paramètres d'accord de la sonde Nalorac large bande utilisée : $\eta Q = 1,1$ (tube de diamètre 1,6 mm) ou $\eta Q = 7,7$ (tube de diamètre intérieur 4,2 mm) pour des tubes RMN standard. ⁵ Ces valeurs sont tout à fait compatibles avec les valeurs annoncées par Guéron et Leroy pour une sonde ^1H dans un spectromètre à 276 MHz ($\eta Q = 5,1$).

En comparant la durée d'une impulsion 90° à puissance égale, les rapports signal-sur-bruit et la longueur effective d'un échantillon ⁶, on peut également évaluer le rapport ηQ pour la sonde Bruker indirecte utilisée pour les expériences décrites en chapitre IV : $\eta Q \approx 1,2$ sous l'hypothèse d'un accord en réception parfait (*cf.* chapitre VII), ce qui, au moment de l'écriture de cet article, n'était pas le cas. Si l'on adopte le même coefficient de désaccord que celui calculé par Leroy et Guéron [75], la contribution maximale de l'amortissement cohérent à la largeur de la raie que l'on peut en déduire est de l'ordre de 2,1 Hz, soit seulement environ 50% des largeurs de raie à mi-hauteur décrites en Réf. [15].

Les simulations numériques effectuées, basées sur l'expression analytique de l'aimantation transversale [10], valident également le fait que l'élargissement de la raie dû à l'amortissement cohérent est quasiment indécélable pour la gamme d'angles d'impulsion utilisée en chapitre (*cf.* chapitre IV). Il n'est donc pas utile de prendre en compte dans l'expression R_2^{obs} la dépendance vis-à-vis de l'angle d'impulsion.

La vitesse de relaxation transversale directe du xénon

Comme on peut le voir en figure VI.3, les pentes de $R_2^{\text{obs}}(\mathcal{M}_\perp)$ sont assez semblables, mais les ordonnées à l'origine varient d'une expérience à l'autre. Si l'on représente ces

⁵L'incertitude de cette valeur est de l'ordre de 6,5%, mais l'existence d'un biais systématique telles l'approximation linéaire de l'évolution initiale de l'aimantation, l'hypothèse de couplages longue distance négligeables, ou encore la valeur constante de T_2^* impliquent d'envisager une incertitude plus réaliste de l'ordre de 15%.

⁶Autrement dit, la hauteur du volume d'induction de la bobine. Cette dernière a été mesurée en imposant un gradient $G = dB_z/dz$ d'intensité connue, ce qui permet de remonter à Δz_{eff} par $G\Delta z_{\text{eff}} = |\Delta\omega/\gamma_{\text{H}}|$.

valeurs ajustées R_2^0 (*cf.* VI.14) en fonction de la concentration de xénon, on voit apparaître (figure VI.4) une dépendance linéaire de la vitesse de relaxation transversale directe vis-à-vis de la concentration de xénon :

$$R_2^0 = 5.49[\text{Xe}] + 0.76 \text{ s}^{-1} \quad (\text{VI.15})$$

où $[\text{Xe}]$ est la concentration de ^{129}Xe en mol.L^{-1} .

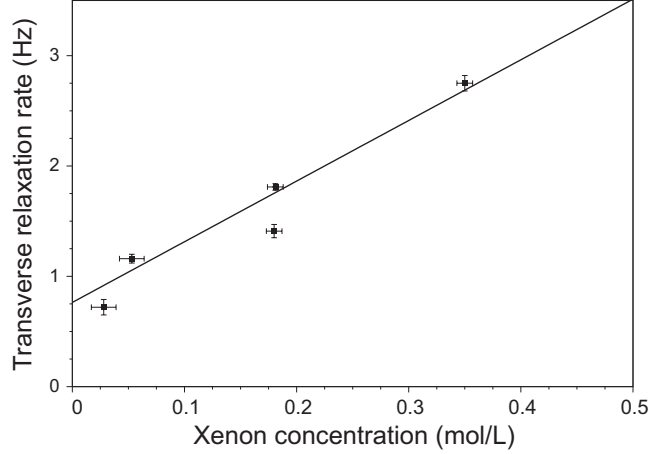


FIG. VI.4 – Évolution de la vitesse de relaxation transversale directe du xénon en fonction de sa concentration.

Une certaine dépendance de R_2^0 vis-à-vis de la concentration de ^{129}Xe est effectivement attendue du fait de la relaxation dipolaire Xe-Xe [1] ; cela dit, la valeur attendue en théorie est bien inférieure à celle constatée expérimentalement. D'autre part, le terme constant, égale à 0,76 Hz, a pour origine toutes les autres contributions à la relaxation,⁷ notamment celle des inhomogénéités de champ et la relaxation dipolaire solvant-xénon ou encore proton-xénon.

Si l'on néglige cette contribution constante de 0,76 Hz à R_2^0 , on obtient pour une concentration de 0,1 mol.L^{-1} un temps de relaxation de 1,8 s, soit donc une valeur bien inférieure au temps de relaxation longitudinale directe (≈ 1500 s). Cette grande différence de temps caractéristiques entre relaxation longitudinale et transversale est en complète contradiction avec les prédictions théoriques ; en effet, tous les mécanismes contribuant à la relaxation dans le plan transversal devrait avoir un équivalent le long de l'axe Oz. Dans le cas d'un temps de corrélation τ_c très court conduisant à un T_1 de 1500 s, on s'attendrait à un T_2 identique, donc également très long [1].

Les causes de ce contraste peuvent être l'existence d'une incertitude non prise en compte, un traitement biaisé par exemple par l'approximation de la décroissance de l'aimantation transversale par une exponentielle, ou encore l'invalidité des comparaisons entre des expériences pourtant conduites dans des conditions identiques. Il reste que même si les vitesses de relaxation présentées en figure VI.4 font l'objet d'un biais de calcul, le

⁷L'amortissement cohérent, phénomène cohérent et ne dépendant pas d'un hamiltonien aléatoire, n'est pas un processus de relaxation et n'est donc pas inclus ici.

comportement général ne peut être remis en question et indique bien l'existence d'un phénomène physique à l'origine de cet accroissement spectaculaire de la vitesse de relaxation transversale directe. Comme possibles contributions à la relaxation transversale uniquement, on peut citer les couplages dipolaires longue-distance statiques ou encore un échange chimique. Pour ce dernier, plusieurs explications peuvent être envisagées :

- (1) création transitoire de molécules de Van der Waals : la dépendance de cette contribution serait alors en $[\text{Xe}]^2$ et non en $[\text{Xe}]$.
- (2) fluctuation de la concentration de xénon dans l'échantillon, puisque $[\text{Xe}]$ influence fortement (bien que linéairement) le déplacement chimique du xénon [76].

En l'absence de preuves dans un sens ou dans l'autre, il reste donc plus raisonnable de conclure seulement à une contradiction pour l'instant inexplicée entre la valeur observée et la valeur attendue.

VI.3.3 Comparaison entre R_2^0 et K/T_r

Des expériences à température de spin positive comme négative ont été réalisées dans des conditions identiques à l'expérience B ($T_s < 0$) décrite dans le tableau VI.1, à ceci près que la lame quart d'onde utilisée pour polariser le xénon était tournée de 0 ou 90° selon les cas. Il est donc possible de comparer la vitesse de relaxation transversale directe et le terme K/T_r pour l'aimantation initiale.

D'après les résultats de la section précédente, nous avons $R_2^0 \approx 1,8$ Hz et $K/T_r \approx 6$ Hz. Une rapide comparaison indique que pour les cas où $T_s < 0$, une émission est théoriquement possible puisqu'à $t = 0$, $K/T_r > R_2^0$; cela dit puisqu'on a également $K/T_r > 2R_2^0$ la valeur finale attendue pour \mathcal{M}_z est positive [77]. Or, les observations expérimentales montrent qu'on est dans le cas contraire, comme on peut le constater par exemple grâce à la FID de l'expérience B en tableau VI.1 ou en considérant le signe de décroissance de l'aimantation transversale en figure VI.3.

Pour ces mêmes expériences, la valeur ρ_0 calculée pour le premier maser est égale à 1,9 Hz⁸ et la vitesse de décroissance initiale pour les expériences à température de spins positive est de 7,3 Hz. En écrivant ces deux dernières valeurs comme égales à $K/T_r' \pm R_2'$, on trouve $K/T_r' = 4,6$ Hz et $R_2' = 2,7$ Hz à $t = 0$, lot de valeurs satisfaisant bien la condition essentielle pour obtenir plusieurs masers $R_2' < K/T_r' < 2R_2'$.

Il est cela dit assez improbable que la valeur K/T_r varie de plus de 25% (entre 4,6 et 6 Hz) d'une expérience à l'autre menées dans des conditions identiques simplement du fait de variations involontaires de la concentration de xénon ou de sa polarisation.⁹ Cette différence peut néanmoins être expliquée par le fait que dans un système fortement polarisé avec une bonne homogénéité et donc propice à l'apparition de regroupement spectral, tous les modes sont partiellement décorrélés et ainsi n'émettent pas nécessairement tous en même temps.¹⁰ Le paramètre K/T_r' doit donc par conséquent, dans ce modèle, être multiplié par un facteur f égal à la fraction de volume de l'échantillon correspondant au

⁸Aucune fonction $f(\omega_0, \rho)$ n'était utile pour décrire les pics latéraux de ces premières émissions (cf. figure VI.2 : un seul point par abscisse pour # Maser = 1).

⁹La variation des différents paramètres pour des expériences réalisées la même journée était souvent inférieure à quelques pour cent.

¹⁰Ceci correspond à une figure de gain inhomogène. Les modes d'émission sont certes orthogonaux, mais

mode en train d'émettre. Sous cette hypothèse, on trouve pour les premières émissions de chaque expérience, des fractions f de l'ordre de 75%.

Le fait que la valeur R'_2 calculée soit supérieure à R_2^0 peut s'expliquer par une distribution plus large de fréquences de résonance, ceci étant due à la nature transitoire et rapide de l'émission et hypothétiquement pour les raisons évoquées en Réf. [15] et dans la discussion de la partie IV concernant la variation de la largeur de raie avec la polarisation.

Ces quelques comparaisons qui soulèvent déjà un grand nombre d'interrogations ne sont qu'une autre illustration de la complexité de la dynamique de spins à fortes aimantations, et de la difficulté de la caractériser du fait de l'apparition de phénomènes transitoires et chaotiques. La grande importance des couplages dipolaires en fait une dynamique massivement multi-composantes, qui comme on vient de la voir dans cette section met souvent en échec l'approximation par une aimantation volumique globale et homogène.

VI.3.4 Émissions maser en présence d'un gradient magnétique axial

Un des arguments principaux quant au rôle essentiel des couplages dipolaires xénon-xénon à longue distance concernant les émissions chaotiques multiples est la particularité que celles-ci apparaissent malgré la présence d'un gradient magnétique modéré, typiquement de l'ordre de grandeur de B_d .

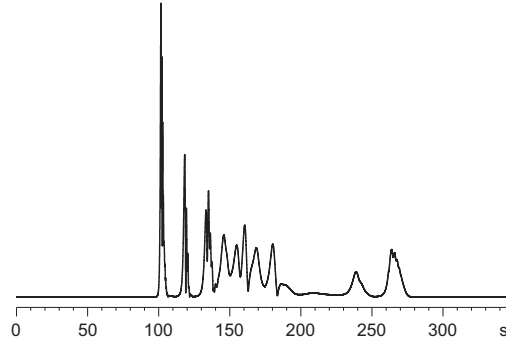


FIG. VI.5 — Module de la FID pour une expérience réalisée en présence d'un gradient magnétique modéré selon l'axe Oz. Une série de douze émissions peut être observée, dont les profils temporels sont pour la plupart (# 4–8, 10) tout à fait compatibles avec la description par une fonction de la forme $A \operatorname{sech} \rho t$.

Par exemple, sur la figure VI.5, on peut voir une suite de douze masers différents. Hormis la présence d'un gradient, les conditions expérimentales sont dans ce cas identiques à celles de l'expérience A décrite en tableau VI.1. Le gradient a pour effet d'élargir la raie de xénon de 1,8 Hz. A titre de comparaison, le décalage du spectre de ^{129}Xe dû au champ B_d à $t = 0$ était de l'ordre de $\gamma_{\text{Xe}} B_d \approx 0,9$ Hz. Après cette série, une nouvelle acquisition

couplés du fait de la présence de la bobine. On peut ainsi se demander si un tel couplage peut aboutir à un phénomène de concurrence entre modes, ce qui rendrait ce processus comparable au « spectral hole burning » des lasers.

a été lancée, cette fois-ci sans gradient, permettant d'observer une dernière et unique émission, relativement intense par rapport aux dernières de la série qui la précède.

Cette série de douze masers a été traitée d'une façon identique à celle présentée en section VI.3.1. L'énergie électromagnétique émise et le paramètre ρ_0 ajusté sont présentés en figure VI.6.

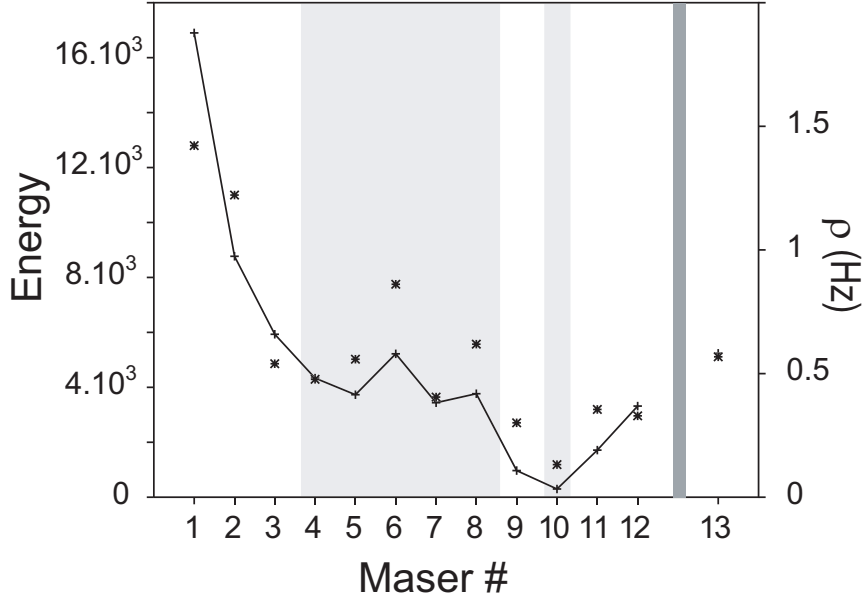


FIG. VI.6 – Variations de l'énergie électromagnétique émise, exprimée en unités d'énergie émise après une impulsion 90° par la même quantité de xénon au niveau thermique (points reliés, axe de gauche) ; variations du paramètre ρ_0 ajusté (symbole *, axe de droite). Pour l'expérience présentée en VI.5. Le dernier maser (#13) est observé quelques secondes après l'extinction du gradient. Les zones grisées correspondent à des périodes pendant lesquelles aucun battement de fréquence ne peut être détecté dans les émissions observées.

La comparaison avec les mesures reportées en figure VI.2A révèle que l'énergie émise par maser est du même ordre de grandeur, même si elle décroît beaucoup plus vite lors des premières émissions lorsqu'on est en présence de gradients, cas pour lequel les valeurs de ρ_0 sont également inférieures. Une première interprétation, très simple, en est l'augmentation de R_2^0 en présence d'un gradient ou plus généralement d'inhomogénéités de \mathbf{B}_0 . On remarque également que sur un grand nombre d'émissions (*cf.* figure VI.6, où les zones grisées signalent des émissions monomodes), il n'y a pas de battement de fréquences détectable, et les formes temporelles de ces émissions sont correctement représentées par des sécantes hyperboliques de la forme $A \operatorname{sech} \rho_0 t$. Ceci est également confirmé par la transformée de Fourier de la FID (et non de son module), sur laquelle on voit un étalement spectral réduit pour chaque émission.

La durée et la forme de ces émissions indiquent aussi que les inhomogénéités du champ statique sont compensées par le regroupement spectral, et que seul un mode émet à chaque fois – même si les émissions sont rapprochées temporellement. Il en résulte que, sur cette expérience en particulier, le traitement présenté en section VI.3.1 ne donne pas de bons

résultats quant à la détermination de la fréquence centrale des pics latéraux. Ce n'est pas le cas pour une autre expérience avec un gradient plus fort (2,7 Hz au lieu de 1,8 Hz) et un champ dipolaire plus intense ($\gamma_{\text{Xe}} B_d \approx 6$ Hz), pour laquelle on observe un maser unique avec de très fortes modulations, dont on voit la transformée de Fourier du module carré en figure VI.7. Un maser a également été observé une fois les gradients éteints.

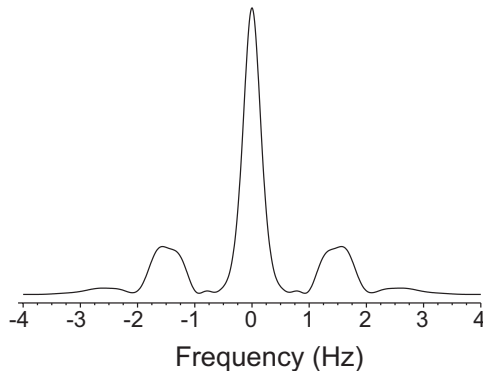


FIG. VI.7 – Puissance spectrale obtenue par transformée de Fourier du carré du module de l'aimantation transversale, pour une émission unique observée en présence d'un gradient magnétique. L'existence de pics latéraux et partiellement confondus à respectivement $\pm 1,5$ Hz et $\pm 2,2$ Hz illustre bien la présence de fortes modulations visibles dans le domaine temporel.

Ces premières expériences de maser en présence de gradients de champ magnétique illustrent bien l'existence d'une relation entre l'inhomogénéité du champ statique et le champ dipolaire, ce qui peut conduire grâce au regroupement spectral à des émissions maser. Il semble donc que l'utilisation des gradients axiaux de champ magnétique statique soit un bon moyen pour mieux caractériser les émissions, leurs conditions d'apparition, et aussi pour mieux comprendre le regroupement spectral.

VI.4 Analyse des masers en énergie

VI.4.1 Bilan d'énergie des émissions maser spontanées

Supposons que nous soyons dans le cas d'un maser descriptible analytiquement par les équations de Bloch écrites pour une aimantation globale homogène (*cf.* I.34 et Eqns VI.5 & VI.6). La perte d'énergie magnétique dipolaire entre le début et la fin d'une émission du système composé de l'ensemble des spins nucléaires concernés par cette même émission s'écrit :

$$\Delta E_{\text{magn}} = V_s B_0 (\mathcal{M}_{z,t \rightarrow \infty} - \mathcal{M}_{z,t \rightarrow -\infty}) \quad (\text{VI.16})$$

$$= V_s B_0 \mathcal{M}_0 (K_f - K_i) \quad (\text{VI.17})$$

$$= 2V_s B_0 \mathcal{M}_0 T_R \rho \quad (\text{VI.18})$$

où V_s est le volume de l'échantillon, K_i et K_f sont les facteurs d'hyperpolarisation de \mathbf{M} respectivement au début et à la fin de l'émission. Pour la dernière équation (Eq. VI.18),

on a utilisé l'expression de l'aimantation longitudinale durant une émission maser donnée par exemple en Réf. [10].

Par ailleurs, d'après A. ABRAGAM [1], la puissance magnétique emmagasinée sous forme d'énergie électrique par la bobine accordée exactement à la fréquence de Larmor des spins du système, vaut $V_c(2b_1)^2/(2\mu_0)$, où $2b_1$ est la norme du champ radiofréquence émis par les spins (\mathbf{B}_1 étant supposé homogène dans V_s). La puissance électrique dissipée dans le circuit est en outre égale à [1, 75] :

$$P = \frac{\omega V_s}{\mu_0 Q \eta} (2b_1)^2$$

La définition du temps caractéristique d'amortissement cohérent T_r permet le calcul du champ radiofréquence émis par l'aimantation nucléaire :

$$b_1 = \frac{2\pi}{\gamma T_R} \quad (\text{VI.19})$$

On peut donc par conséquent déterminer l'énergie émise sous forme de rayonnement par l'aimantation :

$$\Delta E_{\text{rad}} = \int P dt = \int \frac{\omega V_s}{\mu_0 Q \eta} \mu_0^2 \eta^2 Q^2 (\mathcal{M}(t))^2 dt \quad (\text{VI.20})$$

En utilisant l'expression de l'évolution de \mathcal{M}_\perp en présence d'amortissement cohérent, on trouve :

$$\Delta E_{\text{rad}} = 2V_s B_0 \mathcal{M}_0 T_r \rho \quad (\text{VI.21})$$

et on a donc bien l'exact égalité $\Delta E_{\text{magn}} = \Delta E_{\text{rad}}$.

En conclusion, même en présence de relaxation transversale, pour des temps de relaxation longitudinale très longs devant les durées des émissions (ce qui est le cas à au moins deux ordres de grandeur près), l'intégralité de l'énergie magnétique dipolaire dépensée est retransmise sous forme d'énergie radiofréquence, à la fréquence de Larmor de ^{129}Xe . Ceci est dû au fait que la relaxation transversale n'est pas un processus de dissipation d'énergie, mais de dissipation de l'ordre, contrairement à la relaxation longitudinale. L'égalité entre énergie magnétique dépensée et énergie reçue par la bobine reste toutefois paradoxale : en effet, il est légitime de se demander si durant l'émission maser, il n'existe pas d'énergie rayonnée¹¹ qui ne soit pas reçue par la bobine. Pour contourner cette contradiction, on peut évoquer l'hypothèse d'un champ électro-magnétique localisé, en quelque sorte identique à celui d'un laser¹².

La variation linéaire de l'énergie émise en fonction du paramètre ρ est très bien vérifiée expérimentalement. La figure VI.8 illustre bien la corrélation observée pour les émissions des expériences A et D. Cela dit, le calcul de l'énergie émise par l'intégration numérique du module de la FID au carré donne une moins bonne corrélation, du fait, très certainement de l'existence des battements de fréquence. Dans le cas de la figure VI.8, la même pente

¹¹En un point de l'espace éloigné de l'échantillon de plusieurs longueurs d'onde, l'aimantation peut être considérée comme un dipôle oscillant à 138MHz.

¹²Faisceau cylindrique gaussien le plus souvent.

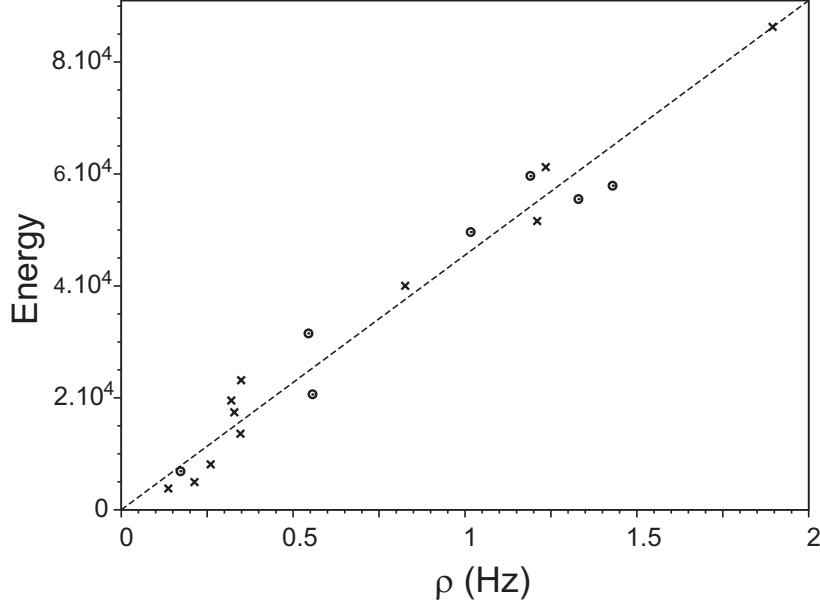


FIG. VI.8 — Corrélation observée (sur une même sonde) pour deux séries d'émissions (concentrations différentes, expériences A et D) entre l'énergie émise par maser et le paramètre ρ de l'émission. L'énergie est exprimée en unités d'énergie rf émise par une aimantation thermique ($K = 1$) après une impulsion de 90° .

est observée sur l'ensemble des émissions, car le facteur $\mathcal{M}_0 T_r$ ne dépend en fait que des spécifications de la sonde utilisée.

Si l'on fait l'hypothèse que même en présence de couplages dipolaires longue-distance non négligeables, la perte d'énergie par le système de spins est toujours intégralement convertie en énergie radiative, on peut déduire des équations VI.18 et VI.21 que pour une série d'émissions successives :

$$K_i - K_f = 2T_R \sum \rho \quad (\text{VI.22})$$

Pour les expériences C et D, réalisées avec la même quantité de xénon et le même taux de polarisations en valeur absolue à $t = 0$ que pour l'expérience réalisée à $T_s > 0$ ayant servi à la calibration de \mathcal{M}_0 et T_r , on a respectivement $K_i^C - K_f^C \simeq 20600 \pm 800$ et $K_i^D - K_f^D = 29000 \pm 1100$. La mesure de l'aimantation longitudinale après les séries d'émissions maser donne respectivement $K_f^C \simeq 4500 \pm 500$ et $K_f^D \simeq 4000 \pm 500$. Par soustraction, ceci nous donne donc les facteurs d'hyperpolarisation à $t = 0$ suivants : $K_i^C \simeq 25100 \pm 950$ et $K_i^D \simeq 33000 \pm 1200$. Si la première valeur est en adéquation avec la mesure réalisée pour l'expérience-témoin à $T_s > 0$ ($K = 24300 \pm 800$), la valeur pour l'expérience D est bien plus grande et peut difficilement être expliquée par une variation incontrôlée des paramètres expérimentaux.

En dehors des possibles biais dus à l'extrapolation de la concentration, de l'aimantation et de T_r qui précède, une autre explication, plus vraisemblable, est que ce calcul est basé sur l'hypothèse que le volume de l'échantillon V_s , c'est-à-dire le volume concerné par l'émission, est constant et entièrement inclus dans le volume inductif de la bobine. Or, les

simulations numériques réalisées et présentées en §3.2 de l'article du début de cette partie montrent clairement qu'en présence de couplages dipolaires longue-distance, les modes peuvent se propager via ces couplages en dehors du volume d'induction de la bobine et créer des lobes d'aimantation transversale aux bords supérieur et inférieur de l'échantillon. L'augmentation apparente de polarisation pourrait donc être due à un rôle plus important que prévu de l'aimantation située en dehors de ce volume, qui contribuerait alors grâce aux couplages dipolaires au signal RMN enregistré.

VI.4.2 Lien entre énergie dépensée et fréquence centrale des modes

Les équations VI.16 à VI.18 peuvent en fait être écrites à chaque instant t :

$$\Delta E_{\text{magn}}(t) = V_s B_0 (\mathcal{M}_z(t) - \mathcal{M}_{z,t=0}) \quad (\text{VI.23})$$

On sait de plus que la fréquence de précession dépend de l'aimantation longitudinale, ce qu'on a vu et exploité notamment dans le chapitre IV. Faisons les hypothèses suivantes :

- (1) le regroupement spectral et l'élargissement inhomogène de la raie sont déjà établis, séparant l'aimantation en modes fréquentiels individuels (*cf.* encart de la figure 2 de l'article 2, chapitre IV).
- (2) un unique mode participe à l'émission maser considérée ; le reste de l'aimantation longitudinale, notée \mathcal{M}_z^* , est constant durant l'émission de \mathcal{M}_z ($T_1 \gg \rho$) et génère un champ dipolaire global noté \mathbf{B}_d^* .
- (3) le volume de l'aimantation en train d'émettre est assimilable à un ellipsoïde de paramètre géométrique ξ .

Dans le référentiel tournant à la fréquence de Larmor $-\gamma_{\text{Xe}}(B_0 + B_d^*)$ supposée donc constante d'après les hypothèses ci-dessus, la pulsation instantanée du mode en train d'émettre est donc [5, 19] :

$$\omega(t) = \frac{\mu_0 \xi \gamma_{\text{Xe}}}{3} \mathcal{M}_z(t) \quad (\text{VI.24})$$

En rapprochant les formules VI.23 et VI.24, on voit qu'on peut donc exprimer l'énergie perdue entre l'instant $t \rightarrow -\infty$ et l'instant t en fonction de $\omega(t)$:

$$\Delta E_{\text{magn}}(t) = V_s B_0 (\mathcal{M}_z(t) - \mathcal{M}_{z,t \rightarrow -\infty}) = \frac{3V_s B_0}{\mu_0 \xi \gamma_{\text{Xe}}} (\omega(t) - \omega(t \rightarrow -\infty)) \quad (\text{VI.25})$$

VI.4.3 Les verrous de la dualité temps-fréquence

La théorie spectrale de Fourier est parfaitement adaptée à la description de signaux à support temporel infini, ou du moins très grand devant la durée d'une période du signal (ou plutôt, du pseudo-signal) en question. Le principe de localisation¹³ en fait cela dit un outil déjà plus limité lorsque le support temporel se trouve réduit : on voit déjà que pour le signal RMN « classique », la transformée de Fourier en forme de lorentzienne est toujours source de frustration et de limites expérimentales du fait de la relaxation transversale qui génère des raies spectrales de plus en plus larges lorsque T_2 diminue.

La transformée de Fourier classique a de plus l'inconvénient de perdre l'information sur la localisation temporelle d'un signal. Ceci est de peu d'importance pour une FID classique, où l'on cherche une fois passé dans le domaine spectral à s'abstraire le plus possible des informations temporelles portées par la phase du spectre en modifiant ϕ_0 et ϕ_1 . L'importance de ce problème relié au passage dans le domaine spectral en est surtout

¹³De la forme $\Delta\omega\Delta t \geq \frac{1}{2}$ où Δt et $\Delta\omega$ sont respectivement les supports quadratiques moyens temporel et spectral.

moindre du fait que le formalisme de la molécule moyenne implique des fréquences de résonance constantes sur toute la durée de la FID.

Le formalisme de l'analyse par ondelettes semble *a priori* moins adapté, et n'a pas fait l'objet d'études durant cette thèse ; en outre, il semble que le processus physique à l'œuvre ici soit plus adapté à une description spectrale qu'à une description où l'on introduirait arbitrairement une base d'ondelettes de formes à déterminer.

Pour la description des masers spontanés, la possibilité de localiser temporellement les fréquences du signal serait grandement souhaitable puisque, comme on l'a vu en section VI.4.2, la fréquence centrale d'une émission n'est pas constante et est en fait de la forme $\omega_{-\infty} + \Delta\omega(1 - \tanh \rho t)$. Plusieurs solutions sont possibles pour contourner la dualité temps-fréquence de la théorie spectrale de Fourier, on ne donne ici que quelques pistes qui ont été abordées à la suite du traitement fréquentiel présenté dans la section précédente.

VI.4.4 La transformée de Fourier à fenêtre glissante

Une première solution envisagée fut le spectrogramme ou sonagramme, autrement dit des méthodes de transformées de Fourier glissantes. Ces méthodes consistent à faire glisser une fenêtre de Hanning sur l'axe des temps et à effectuer une transformée de Fourier du signal pour chaque abscisse temporelle. On en déduit des cartes d'intensité en deux dimensions (temps-fréquence) dont on peut extraire une fréquence centrale au cours du temps.

La figure VI.10 présente l'évolution du spectre au cours du temps. Le moirage de la carte dans la direction des ordonnées correspond à la figure d'apodisation que l'on ne peut éviter à moins d'utiliser une fenêtre de Hanning trop large. La fréquence centrale, extraite et représentée en figure VI.10, montre une décroissance lente (*cf.* VIII) ainsi qu'une décroissance rapide durant l'émission. Il est possible que cette variation corresponde la tangente hyperbolique attendue, toutefois, la variation lente empêche d'effectuer un ajustement précis des paramètres temporels et fréquentiels.

Cette méthode est sujette aux problèmes de résolution énoncés plus haut : si on cherche à gagner en localisation temporelle donc à diminuer la durée de la fenêtre de Hanning, on réduit le nombre de points de la transformée de Fourier et donc la précision sur les fréquences présentes durant cet intervalle de temps réduit. La courbe de fréquence centrale instantanée aura donc de moins en moins de signification physique, rendant discutables les paramètres ajustés trouvés par la suite. La réciproque est bien évidemment également vraie. Ainsi, il est utile d'imaginer d'autres méthodes d'analyse ne possédant pas cette limitation en résolution.

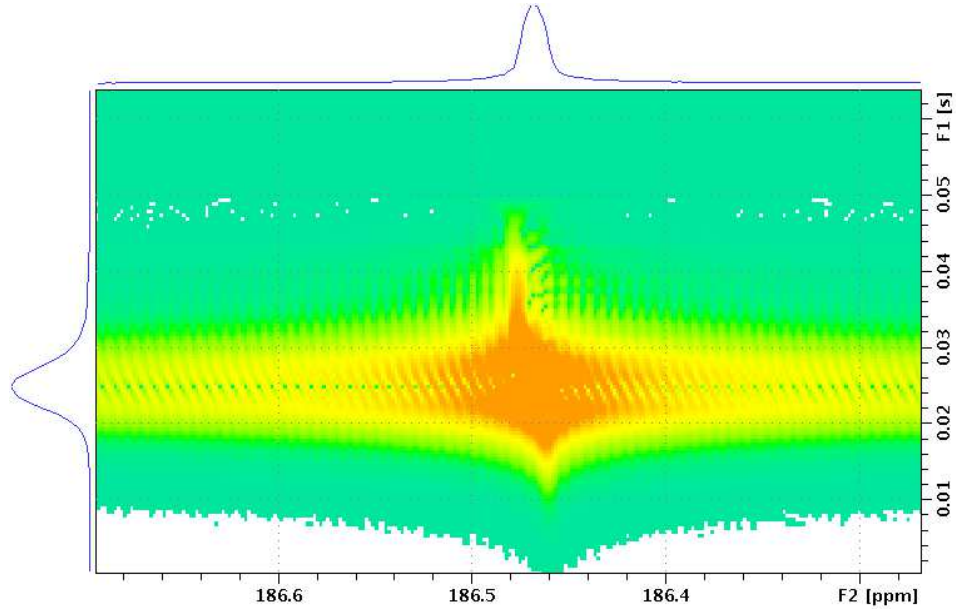


FIG. VI.9 – Evolution temporelle du spectre. Les fréquences les plus intenses sont en orange, les plus faibles en vert. On voit nettement un glissement de la fréquence qui adopte une forme sigmoïde.

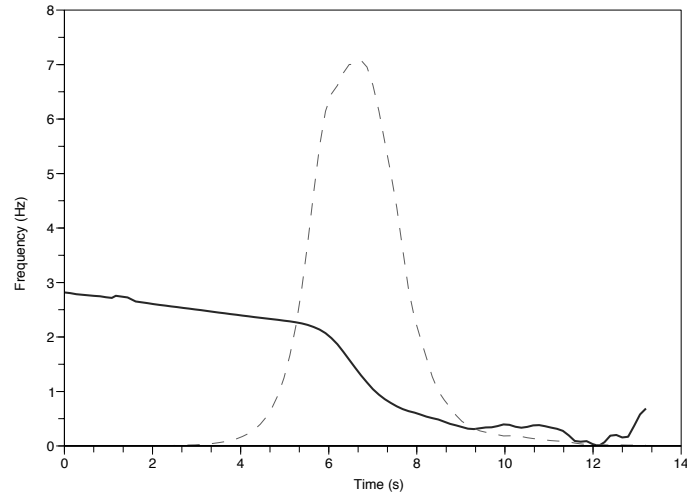


FIG. VI.10 – Evolution temporelle de la fréquence centrale du spectre 2D présenté en figure VI.9 (trait fort). On remarque une superposition d'une décroissance linéaire constante et d'une variation brusque, concomitante au maximum de l'émission (trait tireté) maser, et de forme compatible à une tangente hyperbolique comme attendu (*cf.* Eq. VI.6). La vitesse de décroissance de cette sigmoïde dépend en partie de la largeur temporelle de la fenêtre de Hanning utilisée pour l'analyse.

VI.4.5 Analyse par fréquence de phase

Les FID utilisées en RMN, constituées de deux signaux entrelacés proportionnels à \mathcal{M}_x et \mathcal{M}_y , peuvent être considérées comme un signal complexe proportionnel à \mathcal{M}_+ . Appelons $s(t)$ ce signal complexe avec :

$$s(t) = |s(t)|e^{i\phi(t)}$$

Si l'aimantation était parfaitement monochromatique, nous aurions, pour tout t , $\phi(t) = \omega t$. En présence d'un signal d'enveloppe à support non infini, ou d'une modulation de fréquence, $\phi(t)$ n'est cependant pas linéaire. Il est donc intéressant de définir une fréquence instantanée comme :

$$\nu_\phi(t) = \frac{1}{2\pi} \frac{d\phi(t)}{dt} \quad (\text{VI.26})$$

Cette définition est très satisfaisante pour les signaux où il n'y a pas de superposition de fréquence notable. Par exemple, un chirp gaussien linéaire en fréquence de la forme

$$s(t) = e^{-\pi(\alpha - i\beta)t^2} e^{i2\pi\nu_0 t} \quad (\text{VI.27})$$

admet une fréquence instantanée (valable pour $\nu_0 \gg 2\sqrt{1 + (\beta/\alpha)^2}$)

$$\nu_\phi(t) = \nu_0 + \beta t$$

ce qui est bien ce que l'on voulait. Pour un maser idéal de la forme

$$s(t) = A \operatorname{sech} \rho t e^{i\omega_s t} e^{i\alpha(\rho \tanh \rho(t-t_0) - \frac{1}{T_2})t} \quad (\text{VI.28})$$

où $\alpha = \mu_0 \xi \gamma_{\text{Xe}} \mathcal{M}_0 T_r / 3$ et $\omega_s = \omega_0 - \omega_c$, ω_c étant la pulsation de la porteuse, le calcul de la fréquence instantanée donne (pour peu que $\omega_s \gg 2\rho$, ce qui est notre cas expérimentalement) :

$$2\pi\nu_\phi(t) = \omega_s + \alpha \left((1 - \tanh^2 \rho(t - t_0))\rho^2 t + \rho \tanh \rho(t - t_0) - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VI.29})$$

ce qui diffère de la formule $\omega(t)$ définie en VI.24 et associée à l'énergie. La courbe de fréquence instantanée est représentée en figure VI.11. On peut notamment remarquer que la différence entre la valeur à $t \leftarrow -\infty$ et la valeur à $t \rightarrow \infty$ vaut $2\alpha\rho$, ce qui peut éventuellement permettre de calculer le facteur géométrique ξ associé à l'émission. Les courbes obtenues expérimentalement grâce à cette méthode ne sont pas toutes exploitables, car l'expression analytique se complique pour des masers concomitants : en effet, la fréquence de phase perd son sens lorsqu'on superpose sur un même intervalle de temps deux signaux de fréquences différentes. A titre d'exemple, on peut calculer la fréquence de phase d'un battement de deux signaux monochromatiques :

$$s(t) = ae^{i\omega_1 t} + be^{i\omega_2 t}$$

La fréquence instantanée de ce signal vaut

$$\nu_\phi(t) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\omega_1 + \omega_2}{2} + \frac{1}{2} \frac{(a^2 - b^2)(\omega_1 - \omega_2)}{a^2 + b^2 + 2ab \cos(\omega_2 - \omega_1)t} \right) \quad (\text{VI.30})$$

Dans ce cas pourtant très simple, l'interprétation physique de $s(t)$ comme somme de deux harmoniques pures disparaît pour laisser place à une fréquence médiane modulée par des pics.

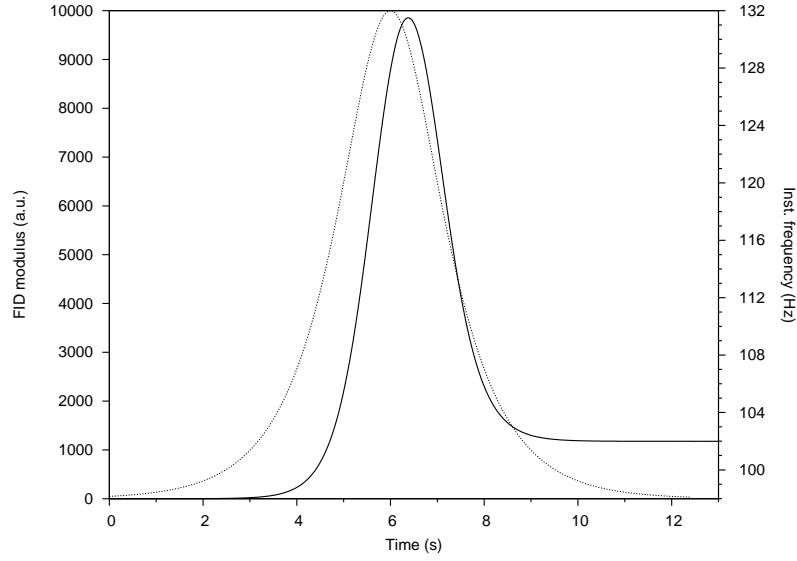


FIG. VI.11 – Emission maser théorique de paramètre $\rho = 1,23 \text{ s}^{-1}$ (ligne pointillée) et sa fréquence instantanée (trait plein) calculée d'après son expression en VI.29.

Ajustement aux données expérimentales et géométrie des modes

La somme de deux masers admet quant à elle une fréquence instantanée dont l'expression analytique est totalement inexploitable ; on peut le constater en figure VI.12, où la première partie de la courbe est exploitable (avant la première modulation, pour la première seconde) mais où la suite est complètement déformée par la présence des modulations. Cela dit, la méthode donne des résultats acceptables pour des masers de fin de série, ou plus généralement pour des émissions ne possédant pas de modulation détectable. Les figures VI.14, VI.13 et VI.15 sont des exemples de ce que l'on peut attendre pour de telles émissions.

Il est intéressant de noter que la figure VI.14 admet une courbe ν_ϕ aux variations inverses par rapport à t de celles qu'on peut constater dans les autres figures, ce que l'on peut expliquer par un facteur ξ de signe différent pour cette émission. Ceci nous apprend donc que les modes d'émission ne possèdent pas une géométrie fixe : si certains semblent plutôt allongés selon Oz et proches de l'axe du champ (géométrie correspondant à $\xi \approx -1/2$), d'autres s'apparentent donc plutôt à des disques minces et aplatis dans le plan transversal ($\xi \approx 1$).

Pour utiliser des méthodes d'ajustement, il convient de considérer des courbes présentant donc peu de modulations (masers uniques) et suffisamment intenses, car la détection de la fréquence instantanée est très sensible au bruit du signal : en effet, le bruit rajoute des modulations aléatoires qui sont négligeables lorsque le signal est intense, mais leur contribution dans ν_ϕ est clairement visible dès l'instant que celui-ci retombe dans des va-

leurs inférieures à 10 fois le niveau de bruit. Pour résoudre ce problème, on effectue donc préalablement à l'ajustement une moyenne glissante de la variable aléatoire $\nu_\phi(t)$ sur un intervalle de temps compris entre 0,3 et 1,2 s, selon la rapidité de l'émission, ce qui revient donc à appliquer un filtre passe-bas et diminue les variations rapides dues au bruit.

La figure VI.15 représente une émission maser intense, non modulée, sa fréquence instantanée et l'ajustement des paramètres α , t_0 et ρ qui en découle. L'expérience ayant abouti à ce signal a été réalisée dans des conditions identiques à l'expérience B, à ceci près qu'un gradient correspondant à un étalement de 2,2 Hz de la résonance de ^{129}Xe était appliquée pendant plusieurs minutes avant la présente acquisition. Le signal visible correspond à l'acquisition de la FID quelques secondes après l'extinction des gradients. La courbe théorique d'émission associée aux paramètres ajustés ressemble grandement à l'enveloppe expérimentale, notamment les deux pentes de montée de signal sont presque confondues. L'ajustement donne ici $\alpha = 0,007$ et $\rho = 1,9 \text{ s}^{-1}$ (contre $2,08 \text{ s}^{-1}$ par la méthode présentée en VI.3.1), soit un glissement de fréquence égal à $2\alpha\rho \approx 0,026 \text{ Hz}$. Ce chiffre semble étonnamment faible au regard de l'intensité du maser, mais ceci peut s'expliquer par la géométrie du mode, qui dans ce cas-là devait avoir un ξ proche de 0, soit une géométrie quasi-sphérique.

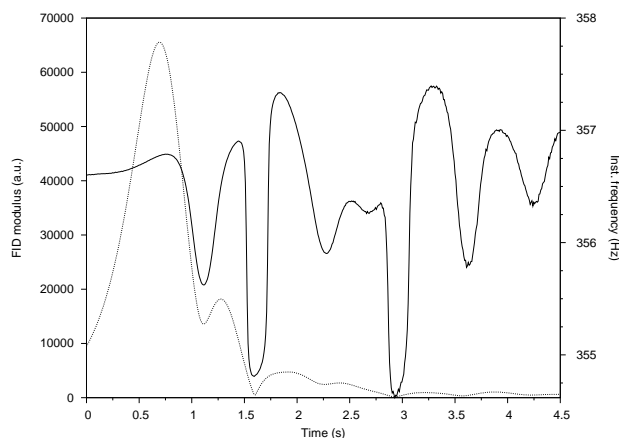


FIG. VI.12 – Maser intense présentant de fortes modulations (trait pointillé). On voit sur la fréquence instantanée (trait plein) de nombreux artefacts du type Eq. VI.30 et caractéristiques de la présence de signaux concomitants de fréquences différentes, sauf sur $t = 0 - 1 \text{ s}$ où il est possible d'ajuster une courbe du type Eq. VI.29 (*cf.* figure VI.15).

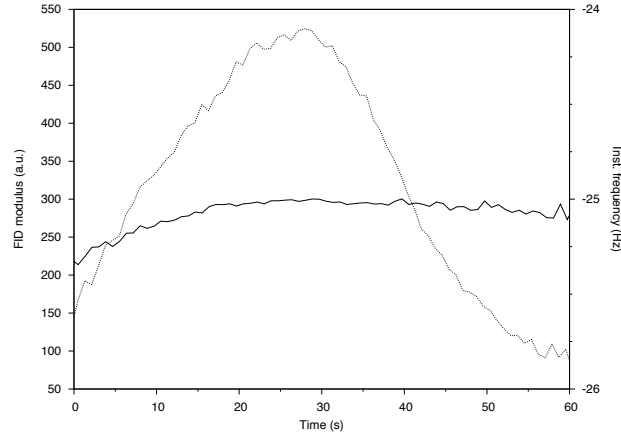


FIG. VI.13 – Maser peu intense ne présentant pas de modulations. La courbe de fréquence instantanée (trait plein) ne semble pas de la forme attendue vue l'expression en Eq. VI.29, ce qui peut être dû à la faible valeur de l'énergie dépensée durant l'émission (d'où une très faible variation de \mathcal{M}_z).

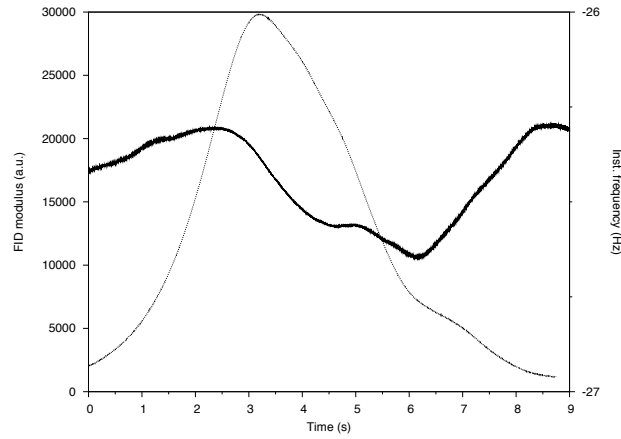


FIG. VI.14 – Maser intense présentant une modulation visible à $t = 6$ s. La fréquence instantanée (trait plein) a entre $t = 2$ et $t = 6$ s une forme semblable à celle attendue, avec toutefois un signe de α contraire à ceux qu'on peut observer en figures VI.13, VI.12 et VI.15, ce qui peut s'expliquer par un signe de ξ différent dans ce cas-ci.

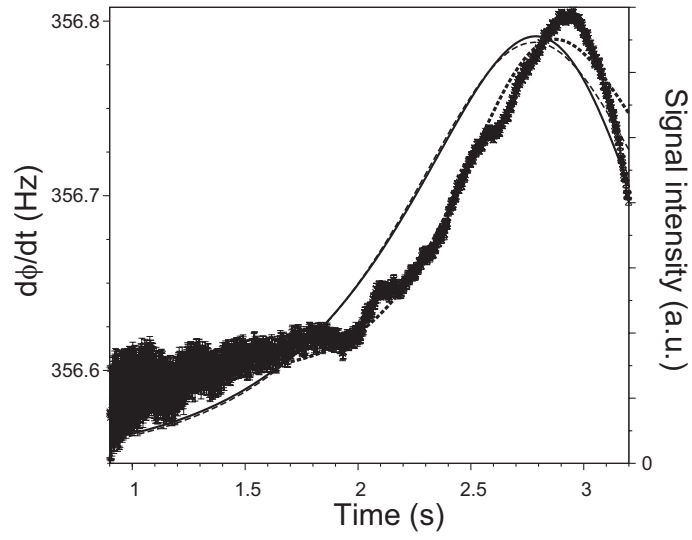


FIG. VI.15 – Maser intense non modulé (trait plein). La fréquence instantanée (symbole \times muni de barres d'erreur) est ajustée à une expression du type décrit en Eq. VI.29, donnant la courbe en pointillés serrés (\cdots). La forme d'enveloppe de l'émission associée aux paramètres α , t_0 et ρ trouvés par le meilleur ajustement est tracée en ligne tiretée ($---$).

Conclusion sur la fréquence de phase

En conclusion, la méthode d'analyse de la fréquence de phase apporte un éclairage bienvenu sur le glissement en fréquence du signal lors de l'émission. Malheureusement, sa sensibilité au bruit et aux battements de fréquence empêche son utilisation systématique sur toutes les émissions, mais il est possible d'envisager des ajustements par exemple pour confronter les différentes méthodes d'analyse et trouver une autre mesure du facteur ρ .

L'analyse de différentes courbes obtenues par cette méthode permet surtout de noter une grande variation de α , en intensité et en signe. Ceci nous renseigne donc grandement sur la géométrie des modes, qui semblent adopter de façon chaotique des configurations aussi bien sphériques, qu'allongées et proches de l'axe Oz ou encore plates et localisées sur le plan transversal. Les simulations conduites à l'aide du programme réalisé par J. JEENER et repris par l'équipe du laboratoire KASTLER-BROSSEL de l'Ecole Normale Supérieure de la Rue d'Ulm (Paris), présentées à la fin de l'article en début de cette partie, ont d'ailleurs confirmé qu'en faisant varier de façon aléatoire les conditions initiales de perturbation de l'aimantation, on peut trouver des modes sphériques, cylindriques ou encore localisés au centre de l'échantillon avec deux lobes à chaque bout de l'échantillon, une géométrie qui ne rentre pas dans le cadre de la théorie permettant de faire le lien entre décalage en fréquence et perte d'aimantation (*cf.* [13]).

VI.4.6 La transformation de Wigner-Ville

Cette transformation s'attache à caractériser la répartition temps-fréquence de l'énergie d'un signal temporel analytique [78]. Pour un tel signal nommé $s(t)$, la transformée de Wigner-Ville s'écrit :

$$W_s(t, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t - \frac{\tau}{2}) s^*(t + \frac{\tau}{2}) e^{-i2\pi\nu\tau} d\tau \quad (\text{VI.31})$$

$W_s(t, \nu)$ représente donc la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de s , $S(t, \tau)$. Elle est donc bien un indice de la localisation spectrale de l'énergie du signal à chaque instant. Par exemple, la transformée du chirp linéaire décrit en Eq. VI.27 vaut :

$$W_s(t, \nu) = \delta(\nu - (\nu_0 + \beta t)) \quad (\text{VI.32})$$

où δ est le symbole de Dirac, ce qui signifie ainsi que pour ce signal, l'énergie au temps t est intégralement localisée sur la fréquence $\nu = \nu_0 + \beta t$.

La transformée de Wigner-Ville peut également jouer le rôle de densité de probabilité [78], ce qui permet de définir une fréquence instantanée comme le centre de gravité de la distribution :

$$\nu_s(t) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \nu W_s(t, \nu) d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} W_s(t, \nu) d\nu} \quad (\text{VI.33})$$

La transformée de Wigner-Ville possède l'inconvénient majeur de ne pas être un opérateur linéaire vis-à-vis du signal s . Si s est la somme de deux signaux x et y , la transformée de Wigner-Ville de s vaut en effet :

$$W_s(t, \nu) = W_x(t, \nu) + W_y(t, \nu) + 2\text{Re} (W_{xy}(t, \nu))$$

où $W_{xy}(t, \nu)$ est défini comme

$$W_{xy}(t, \nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t - \frac{\tau}{2}) y^*(t + \frac{\tau}{2}) e^{-i2\pi\nu\tau} d\tau$$

Ce terme quadratique est à l'origine sur la carte en deux dimensions représentant $W_s(t, \nu)$ de nombreux pics qualifiés d'interférences entre les deux signaux x et y , pics d'autant plus intenses que les deux signaux sont corrélés temporellement. Ces interférences brouillent souvent la lisibilité du diagramme temps-fréquence de s .

Le calcul de la transformée de Wigner-Ville d'une émission maser pour tout couple (t, ν) ne semble pas faisable analytiquement. Ceci dit, il est possible de trouver une expression approchée de la transformée de l'enveloppe, pour t proche de t_0 :

$$W_s(t, \nu) \approx -(KM_0T_r)^2 \frac{\pi\omega \operatorname{sech}^2 \rho(t - t_0)}{2 \sinh(\pi\omega/2\rho)} \quad (\text{VI.34})$$

VI.4.7 Conclusion sur la caractérisation énergétique

En conclusion, les variations temporelles et spectrales durant un maser et entre les masers, ainsi que les inconnues en termes d'énergie émise montrent bien l'intérêt de recourir à une analyse en deux dimensions : une dimension temporelle et une dimension spectrale. Nous avons tenté plusieurs approches, recensées ici, sans avoir malheureusement le temps de les affiner et d'en extraire les résultats pour chacune. La transformée de Fourier glissante a l'avantage d'être aisément interprétable et les résultats obtenus, dont la figure VI.10 est un bon exemple, sont souvent exploitables et propices à l'analyse ; la prudence est cependant de mise quant aux possibles conclusions sur la dynamique des fréquences, du fait de la dualité temps-fréquence. La fréquence de phase est simple à calculer et reste également une méthode de choix, même si elle se heurte à des difficultés pour des signaux fortement modulés, gênant la lecture directe des caractéristiques temporelles et spectrales de l'émission.

La transformée de Wigner-Ville est une transformation bien plus coûteuse en temps de calcul et en interprétation des résultats, cela dit, comme elle est basée sur une méthode de calcul de corrélations, elle possède naturellement une grande résistance au bruit, ce qui peut, au moins en théorie, permettre l'analyse de signaux fortement bruités. L'emploi de cette transformée pour l'analyse de FIDs très bruitées ou dans l'analyse du bruit de spins pourrait donc être avantageux, mais n'a pas été testé durant la thèse.

Il est enfin utile de mentionner la possibilité d'utiliser le proton comme sonde indirecte (par interaction avec le champ dipolaire créé par l'aimantation du xénon) : l'analyse du décalage des fréquences du spectre proton de façon concomitante à l'enregistrement d'une émission maser permet d'avoir de la même manière une analyse en temps réel de la fréquence longitudinale du xénon ; ceci dit, cette analyse n'a d'intérêt pour l'étude d'un maser que si la période d'échantillonnage en fréquence (donc le délai entre deux spectres proton) est inférieur à $1/\rho$, il faut donc observer une espèce protonée avec un très faible T_1 , mais ceci implique en contrepartie une erreur sur la détermination de la fréquence centrale. Une telle expérience a déjà été tentée à raison d'1 spectre proton toutes les 3 à 5 secondes, en utilisant deux spectromètres enregistrant chacun la FID d'une espèce

différente (en effet, le spectromètre Avance II 500MHz de Bruker ne peut enregistrer plus d'un canal d'acquisition à la fois).

Chapitre VII

Accorder une sonde RMN grâce au bruit de spins

VII.1 Introduction

Les expériences menées sur les émissions maser autonomes requièrent un très fort taux de polarisation mais également un bon accord de sonde, afin d'obtenir un champ d'amortissement cohérent le plus intense possible, et exactement en quadrature de phase avec \mathcal{M}_\perp . Comme l'expérience le prouve, c'est à ce prix seulement que l'on peut obtenir des masers multiples nombreux en RMN des liquides. Or, les spectromètres industriels sont livrés avec des programmes permettant d'accorder la sonde en y connectant le circuit d'émission d'impulsions radiofréquence¹ ; ce circuit n'est jamais strictement identique au circuit utilisé pour la réception, du fait, entre autres, de la présence de diodes tête-bêche entre le point d'entrée du courant radiofréquence d'excitation dans la sonde et le point en entrée de la chaîne de préamplification pour la réception. On constate donc sur certains spectromètres de 100 à plus de 500 kilohertz d'écart entre la fréquence d'accord de la sonde « à l'émission » et la fréquence d'accord « à la réception ».

Cette partie expose donc un procédé n'utilisant aucunement la chaîne d'émission, méthode basée uniquement sur la réception à partir du bruit des spins [79] présents dans l'échantillon à l'intérieur du volume d'induction de la bobine.

A titre d'exemple, cette méthode, pour des expériences menées dans des conditions identiques, peut permettre l'observation de douze masers successifs là où l'on n'en aurait vu que trois pour un accord classique réalisé à l'aide de la commande « wobb ».

La méthode recèle ceci dit un avantage plus général pour la RMN ; en effet, elle conduit à une augmentation du rapport signal-sur-bruit, certes décroissante en fonction du gain du récepteur-digitaliseur, mais substantielle à bas gain : plus de 20% pour un gain numérique inférieur à 16. De plus, le réglage de l'amortissement cohérent en quadrature de phase permet d'obtenir des raies de résonance plus symétriques, ce qui peut améliorer l'effet des sous-séquences RMN ou des appareillages destinées à l'annulation de son effet [80, 81].

¹L'accord est réalisé en minimisant le courant réfléchi par le circuit électronique de la sonde.

VII.2 Publication

L'article qui suit est actuellement sous presse dans *Journal of Magnetic Resonance* (DOI : 10.1016/j.jmr.2008.04.026). Ce travail fait également l'objet d'une demande de brevet.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetic Resonance

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmr

Communication

An alternative tuning approach to enhance NMR signals

Denis J.-Y. Marion, Hervé Desvaux *

Laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique, Service de Chimie Moléculaire, URA CEA/CNRS 331, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2008

Revised 16 April 2008

Available online xxx

Keywords:

Signal-to-noise

Spin-noise

Radiation damping

Tuning

ABSTRACT

By using spin-noise type measurement we show that the resonance frequency of the reception circuit of classical NMR spectrometers does not match the Larmor frequency even if, in emission, the electronic circuit is perfectly tuned at the Larmor frequency and matches the amplifier impedance. We also show that this spin-noise method can be used to ensure a match between the Larmor frequency and the reception circuit resonance frequency. In these conditions, (i) the radiation damping field is in perfect quadrature to the magnetization and (ii) the NMR signal level and potentially the signal-to-noise ratio, are enhanced. This choice induces a change of the probe resonance frequency by several hundreds of kHz for 500 or 700 MHz spectrometer. We show that the resulting mismatch condition for emission can be removed by adding other tuning and matching degrees of freedom located on the excitation line (or by symmetry on the reception line) decoupled to the probe resonance circuit by the crossed diodes.

© 2008 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

We have recently reported the observation of spontaneous multiple chaotic maser emissions [1] using laser-polarized xenon with magnetization anti-aligned with the static magnetic field. This type of phenomenon corresponds to maximal interaction between the transverse nuclear magnetization and the detection coil through the so-called radiation damping effect. This old-story phenomenon corresponds to a non-linear retroaction on the magnetization: the precessing magnetization creates a current in the coil by induction which, in return, creates an oscillating magnetic field at the exact Larmor frequency that interacts with the nuclear magnetization [2,3]. The precessing magnetization and the radiation-damping field in the rotating frame are in exact quadrature only when the coil is perfectly tuned at the Larmor frequency [4]. This was the case for the multiple maser experiments but a preliminary key question was how to ensure such a perfect tuning.

In this article, we show that since the excitation and detection pathways are distinct, the parasite capacities and inductances of diodes and wires modify the resonance frequencies of the two circuits. We illustrate this discrepancy by using principles based on spin-noise detection [5–9], and accordingly an alternative method of frequency tuning, optimized for the reception circuit, is suggested. We also show that when the electronic resonance frequency of the reception circuit matches the Larmor frequency, the NMR signal is improved and the impedance matching of the emission line can however be restored.

2. Results

2.1. Tuning according to the reception channel

Fig. 1 describes a classical NMR probe [10]. The two capacities C_t and C_m ensure that the coil of inductance L and resistance r is tuned at the Larmor frequency of the studied nuclear spins, ω_0 . On the other hand, two sets of crossed diodes in positions A and B are used to separate the emission and detection circuits. Classical procedures to ensure that the probe is tuned at the Larmor frequency and matched at the amplifier impedance (usually $50\ \Omega$) consist either in using a Balun circuit with a wobulator or in using a bi-directional coaxial coupler to monitor reflections towards the amplifier [11]. In any case these methods ensure a proper delivery of the amplifier power to the probe. We define these approaches as frequency tuning according to the emission circuit.

After these steps, the quality of the frequency tuning according to the reception circuit, i.e. through the point B of Fig. 1 was investigated using a spectrum analyzer located at the output of the pre-amplifier. As observed in Fig. 2A, the Bode diagram revealed that the resonance frequency of the detection circuit was 699.8 MHz while it was tuned in emission at 700.13 MHz. Note that (i) using other reference resistances, when the frequency tuning according to emission circuit is made with a Balun circuit, or (ii) using other tuning schemes based on the concept of minimizing reflections always led to a discrepancy between the Larmor frequency and the resonance frequency of the reception circuit. Moreover the comparison of the noise level in power at these two frequencies (Fig. 2) revealed a difference of 1.1 dB, which meant that the NMR signal could be enhanced by about 25% with proper adjustment.

* Corresponding author. Fax: +33 169089806.

E-mail address: herve.desvaux@cea.fr (H. Desvaux).

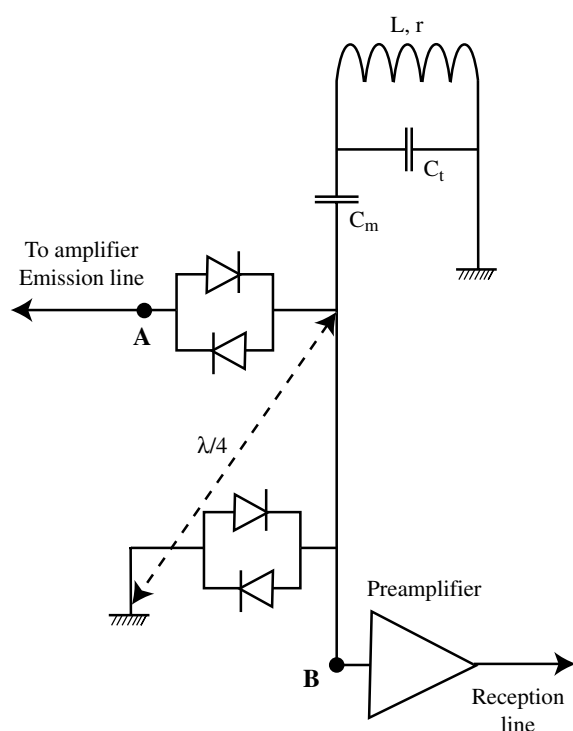


Fig. 1. Schematic representation of an NMR probe with the decoupling diodes. Probe frequency tuning according to the emission circuit is done through point A, while for the reception circuit, monitoring takes place through B.

Using this measurement scheme with help of a spectrum analyzer, the tuning of the reception circuit at the proton Larmor frequency was performed by changing the tuning capacity C_t . A Bode diagram as that of Fig. 2B was obtained, revealing a perfect agreement between the amplification of the probe's resonant circuit and the Larmor frequency.

The NMR spectrometer can be used in place of the spectrum analyzer to determine the response of the reception circuit. A high number of FIDs is acquired with a large bandwidth and no rf excitation. They are summed after Fourier transformation and power spectrum calculation. The obtained spectrum corresponds to the frequency response of the reception circuit which is exactly the one used for any NMR acquisition scheme. Maximizing the average noise level ensures that one obtains a perfect match between the reception circuit's resonance frequency and the Larmor frequency. This is the procedure we used in the case of xenon multiple masers [1]. Using this principle, we have also observed a discrepancy in the electronic resonance frequencies of the emission and reception circuit (see Fig. 3). This solution, even if it is slower than resorting to a spectrum analyzer, ensures the correct tuning of the exactly used electronic reception circuit.

We have observed such a discrepancy of resonance frequency between the excitation and detection circuits on all tested apparatus: direct or inverse probeheads, cryoprobe, 500- or 700-MHz spectrometers and even for nuclear spins other than the proton. Depending on the quality factor Q of the probe, the frequency mismatch was found to be about several hundreds of kHz and could be as large as 750 kHz for ^1H probe with coil at room temperature.

2.2. Spin-noise measurements

The difference of resonance frequency of the excitation and reception circuits has direct effect on the NMR spin dynamics when the magnetization of a studied sample component and the

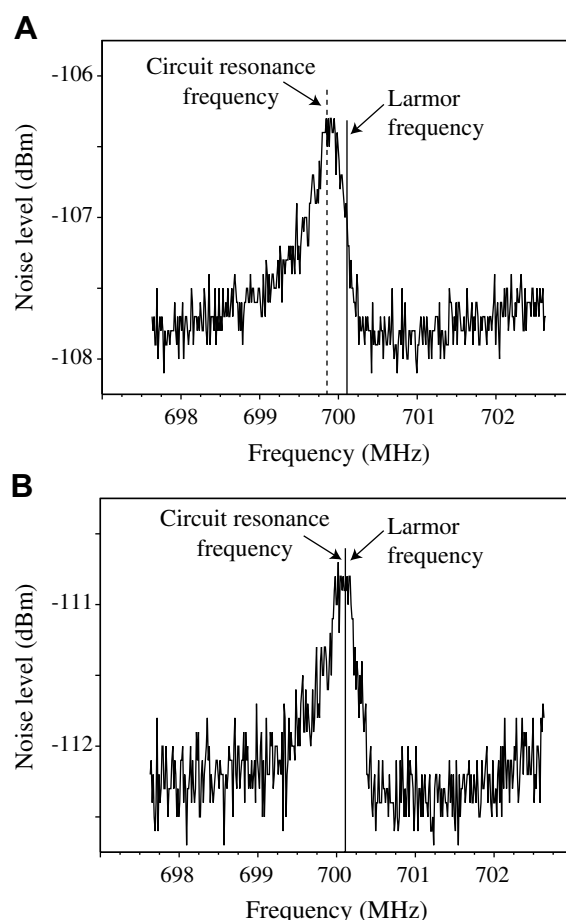


Fig. 2. Noise level measured on a cryoprobe with an ethyl-benzene sample. They were measured after frequency tuning in emission A or in reception B. The Bode diagram illustrates in A, a difference between the probe resonance frequency and the Larmor frequency on the order of 290 kHz. In B, the tuning is correct. The absolute values of the noise level in dB are only indicative since the measurements were not shielded thus they depend on the local-time surrounding noise.

coil properties are sufficient to induce radiation damping [2,3]. Indeed during acquisition, the reception circuit is the relevant one. Hence if its electronic resonance frequency ω_c differs from the Larmor frequency ω_0 , the radiation-damping field is no longer in phase quadrature with the magnetization, leading to phase distortions of the NMR signal detected after rf excitations [4].

For such a sample where radiation damping is present, its NMR spectrum can be determined by the spin-noise approach [7]. McCoy and Ernst have shown that, for a system at thermal equilibrium, the spin-noise spectral density $W^u(\omega) - W^u(\infty)$ is proportional to:

$$W^u(\omega) - W^u(\infty) \propto \frac{1 + a(\Delta\omega)\lambda_r}{[1 + a(\Delta\omega)\lambda_r]^2 + [d(\Delta\omega)\lambda_r + 2Q(\omega - \omega_c)/\omega_c]^2} \quad (1)$$

where $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, $a(\Delta\omega)$ and $d(\Delta\omega)$ are the normalized absorption and dispersion NMR signals and λ_r is the radiation-damping rate. The inspection of this equation as a function of $\omega - \omega_c$ reveals that the noise level far from spin resonance ($|\omega - \omega_0| \gg \lambda_r$) is maximum for $\omega \simeq \omega_c$. Also only when this tuning condition is matched, Eq. (1) is reduced to a pure absorption Lorentzian function appearing as a dip:

$$W^u(\omega) - W^u(\infty) \propto 1 - \frac{\lambda_r(\lambda_2 + \lambda_r)}{(\lambda_2 + \lambda_r)^2 + \Delta\omega^2} \quad (2)$$

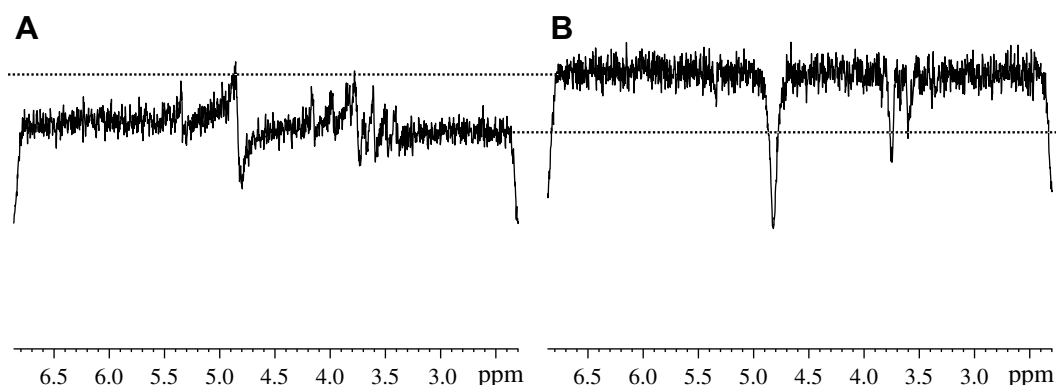


Fig. 3. Spin-noise power spectra of a concentrated saccharose sample at 700 MHz. No baseline correction was applied. A The probe is perfectly tuned and matched according to the emission. The resonance peak shapes are asymmetric. B When the probe is tuned according to the reception, signals of pure absorption Lorentzian shape are obtained (Eq. (2)). One can also notice that the average noise level (materialized by the dotted line) is higher in the case of B, an other illustration of a better adjustment.

with λ_2 the nuclear spin transverse self-relaxation rate. If the condition $\omega \simeq \omega_c$ is not fulfilled, the spin resonance appears as an asymmetric peak superimposing on the average noise level [7,9].

Spectra of Fig. 3 were obtained using this method with a probe tuned according to the emission circuit (A) or according to the reception circuit (B). As measured by the Balun system of the spectrometer (“wobb” command), the electronic resonance frequency of the emission circuit for the spectrum A was 700.13 and 700.49 MHz for the spectrum B. In the first case, the NMR peaks are asymmetric, a feature already observed [7–9]. This is a direct illustration of a difference between the resonance frequencies of the reception circuit ω_c and of the nuclear spins ω_0 . When the probe is tuned according to the reception circuit using the method described above, NMR resonance peaks appear as pure absorption Lorentzian shapes (Fig. 3B). Indeed for this experiment, we took benefit from this phase condition to carefully adjust the tuning frequency of the probe according to the reception circuit. These shapes prove that in this tuning condition the radiation-damping field is in perfect quadrature to the transverse magnetization. As discussed in the previous section and in agreement with Eq. (1), one can notice that the average noise level of spectrum B, i.e. out of the nuclear spin resonance peaks, is higher than that of spectrum A. This corresponds to the tuning condition which can be used for all NMR systems, even in the absence of radiation-damping effect. In fact, this result is another illustration that, according to the reception circuit, the frequency tuning is better in B than in A.

2.3. Signal improvement and signal-to-noise ratio

As expected from the Bode diagram (Fig. 2) or average noise level (Fig. 3), by matching the resonance frequency of the reception electronic circuit to the Larmor frequency, an enhancement of NMR signal amplitude is observed (Fig. 4). The net signal improvement computed as $(I_B - I_A)/I_A$, corresponds to 28% as measured in signal amplitude and 31.5% as measured in integrals.

This improvement in signal amplitudes can also be observed when looking at the signal-to-noise ratio. Fig. 5 reveals an improvement on the order of 30% for a large range of receiver gain. For the largest receiver gains, the two values saturate at the same level. A similar behavior was observed for the noise level computed on a 200-Hz range. Indeed, the improvement of the probe sensitivity by tuning according to the reception circuit increases the NMR signal but also the noise; keeping *a priori* the ratio constant. Now, the receiver gain level defines the number of digits available to quantify the noise and the signals. This adds a new noise source, referenced as digitalization noise, which is predominant in our experiments

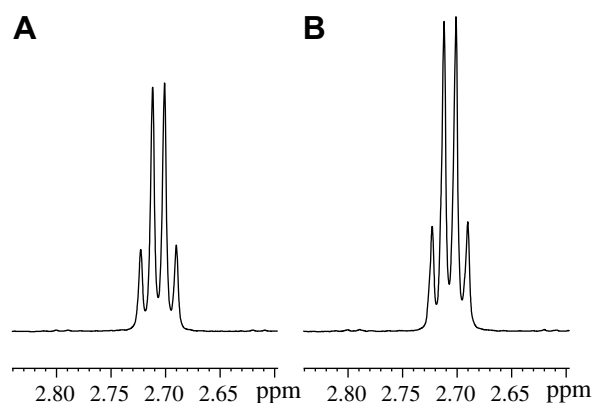


Fig. 4. Comparison on a reference sample (0.1% ethyl-benzene in chloroform) of the improvement in signal amplitude allowed by the tuning according to the reception circuit (B) relative to the classical procedure (A).

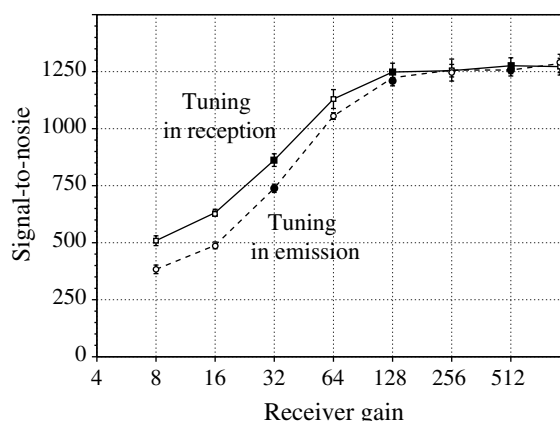


Fig. 5. Evolution of the signal-to-noise ratios as a function of the receiver gain for the tuning according to emission (dotted line) and to reception (solid line). The values are averaged performed on five (open symbols) or 10 (solid symbol) independent measurements. The signal was measured on the methylene signal of a 0.02% sample of ethyl-benzene in chloroform and the noise computed on 2 ppm.

at low receiver gain levels: for the largest gain levels, the sensitivity of the receiver allows a proper measurement of the electronic noise and the whole noise of the experiment is then mainly defined by the probe noise, whereas for small receiver gain levels, only the signal is correctly digitalized. Hence, the NMR signal improvement allowed by the correct tuning of the probe is reproduced after digitalization

while the increase of the probe electronic noise level is truncated by the resolution of the digitizer. This derivation does not take into account the preamplifier noise. When its contribution is non negligible compared to the probe noise, a rapid calculation indicates that the tuning according to reception always leads to a better signal-to-noise ratio, whatever the receiver gain level.

3. Discussion

Adjusting the C_t and C_m values of the probe for matching the electronic resonance frequency of the reception circuit to the Larmor frequency exhibits two advantages:

- It allows the obtaining of larger signals and potentially larger signal-to-noise ratio than those obtained with the classical tuning procedure;
- It ensures that radiation-damping field is in quadrature to the transverse magnetization. Hence the resonance line of nuclear magnetization exhibiting radiation damping remains symmetric [4]. It is consequently easier to suppress them by classical techniques (see for instance Refs. [12,13]). Also maser responses become more predictable.

However, since we have shown that the emission and detection circuits are not tuned at the same frequency, in conditions optimized for reception, the emission circuit is no longer tuned at the Larmor frequency and matched to the amplifier impedance. An obvious consequence effectively observed is the increase of the 90° pulse durations. Using the same amplifier power, it was equal to 6.35 μ s when the probe was tuned according to emission and 7.10 μ s when the reception was optimized (case of Fig. 4). Indeed since the system is no longer matched at the amplifier impedance, part of the power it delivers is lost in the transmission line and reflected to the amplifier. If this appears of little importance for standard 1D experiments, it is clear that acquiring spectra with pulse sequences requiring strong rf irradiations, for instance for decoupling or recoupling, would become problematic. Supplementary tuning and matching capabilities are consequently needed. This supplementary adjusting electronic circuits, typically composed of inductance or capacitance elements, can be put at point A of Fig. 1 (before the diodes on the amplifier line) and/or B (after the diodes on the reception line) in order to have, as much as possible, no influence on the resonance frequency of the other part of the circuit.

As an illustration, after having optimized the probe tuning according to the reception circuit and thus keeping the C_m and C_t values constant, we have modulated the length of the wire between point A and the amplifier, i.e. changing the impedance of the emission line. The monitoring of the quality of the frequency matching according to the emission circuit was performed by using a bi-directional coaxial coupler. Thanks to this matching capability, at constant power, the duration of the ^1H 90° hard pulse was reduced back from 7.10 to 6.65 μ s, revealing a concomitant decrease of reflected power. We have checked by spin-noise measurements that the correctness of the frequency tuning according to the reception was conserved. Also signal-to-noise measurements clearly indicated that this impedance matching, performed on the emission line, did not affect at all the improvement in sensitivity allowed by ensuring a proper matching between the electronic resonance frequency of the reception circuit and the Larmor frequency.

4. Conclusions

We have observed that tuning a probehead according to the emission circuit systematically leads to a mismatch between the reception circuit's resonance frequency and the Larmor frequency.

We have shown that the tuning in reception is possible using a protocol based on the spin-noise measurement method. Using this approach an improvement in signal with respect to the classical approach on the order of 25–30% was achieved, and when the probe is tuned in these conditions, the radiation-damping field is exactly in quadrature relative to the magnetization. This ensures symmetric resonance lines and thus easier conditions to suppress solvent signals. Obviously, by tuning the circuit according to the reception, impedance matching between the amplifier and the probe requires extra degrees of freedom. By adding these degrees, we have shown that power reflection in the emission line can be minimized while the advantages associated to reception tuning are conserved. The potential of the present method in terms of sensitivity enhancement when the gain amplifier is limited by large signals, for instance resulting from solvents or buffers, and in terms of the quality of solvent signal suppressions makes us believing that these simple improvements should rapidly be implemented on commercial spectrometers.

5. Experimental

All experiments reported here were performed at 293 K on a Bruker Avance 700 spectrometer equipped with a TCI cryoprobe. The sample was either the standard ^1H signal-to-noise reference sample (ethyl-benzene at 0.1% in deuterated chloroform) from Bruker, a degassed diluted version (0.02% of ethyl-benzene) or a D_2O solution containing 0.7 g of saccharose.

The signal-to-noise measurements were performed using the standard protocol (Bruker “sinocal” automatic program). It consisted after signal acquisition, exponential line-broadening and Fourier transformation, in the calculation of the ratio of the methylene peak signal (2.8 ppm) to a base-line corrected root-mean square deviation of the noise in a 200-Hz or 2 ppm domain located between 2.8 and 7 ppm. Its location was automatically chosen to optimize the signal-to-noise ratio. For each gain value, the values of signal-to-noise ratio of Fig. 5 correspond to mean values computed on 5 or 10 different spectra (same number for the two frequency tuning schemes).

Spin-noise spectra (Fig. 3) were obtained by acquiring, without excitation, 700 FIDs composed of 2048 points on a spectral bandwidth of 6410 Hz. Each one was Fourier-transformed, and the power spectrum calculated. They were then summed.

Bode diagram of the Fig. 2 were obtained using a E4411B spectrum analyzer from Agilent Technologies. The pulse sequence used on the spectrometer was just a very fast succession of long acquisitions with no rf excitation.

Acknowledgment

This research program is supported by ANR (ANR blanche DIPOL).

References

- [1] D.J. Marion, G. Huber, P. Berthault, H. Desvaux, Observation of noise-triggered chaotic emissions in an NMR-maser, *Chem. Phys. Chem.*, in press, doi:10.1002/chpc.200800113.
- [2] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [3] M.P. Augustine, Transient properties of radiation damping, *Prog. NMR Spectrosc.* 40 (2002) 111–150.
- [4] A. Vlassenbroek, J. Jeener, P. Broekaert, Radiation damping in high resolution liquid NMR: a simulation study, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 5886–5897.
- [5] T. Sleator, E.L. Hahn, C. Hilbert, J. Clarke, Nuclear-spin noise, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1742–1745.
- [6] T. Sleator, E.L. Hahn, C. Hilbert, J. Clarke, Nuclear-spin noise and spontaneous emission, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1969–1980.
- [7] M.A. McCoy, R.R. Ernst, Nuclear spin noise at room temperature, *Chem. Phys. Lett.* 159 (1989) 587–593.

- [8] M. Guéron, J.L. Leroy, NMR of water protons. The detection of their nuclear-spin noise, and a simple determination of absolute probe sensitivity based on radiation damping, *J. Magn. Reson.* 85 (1989) 209–215.
- [9] M. Guéron, A coupled resonator model of the detection of nuclear magnetic resonance: radiation damping, frequency pushing, spin noise and the signal-to-noise ratio, *Magn. Res. Med.* 19 (1991) 31–41.
- [10] D.I. Hoult, The NMR receiver: a description and analysis of design, *Prog. NMR Spectrosc.* 12 (1978) 41–77.
- [11] J. Mispelter, M. Lupu, A. Briguet, *NMR Probeheads for Biophysical and Biomedical Experiments: Theoretical Principles and Practical Guidelines*, Imperial College Press, London, 2006.
- [12] M. Guéron, P. Plateau, M. Decorps, Solvent signal suppression in NMR, *Prog. NMR Spectrosc.* 23 (1991) 135–209.
- [13] V. Sklenar, M. Piotto, R. Leppik, V. Saudek, Gradient-tailored water suppression for H-1-N-15 HSQC experiments optimized to retain full sensitivity, *J. Magn. Reson.* 102 (1993) 241–245.

VII.3 Éléments complémentaires

VII.3.1 Simulation SPICE du décalage émission/réception de la fréquence d'accord

Il est possible de simuler le décalage en fréquence d'accord entre le mode « émission » et le mode « réception » dû à la non-équivalence entre les deux circuits incriminés. Le logiciel SPICE² est largement utilisé pour la simulation de circuits électroniques linéaires ou non en régime stationnaire aussi bien qu'en mode transitoire. La capacité à affiner les simulations en y incluant du bruit dépendant de la température de travail et des caractéristiques physiques des composants en font une plate-forme de simulation extrêmement complète et utilisée quasi-systématiquement par les industriels entre autres.

Pour simuler une sonde RMN, on utilise une description basique de celle-ci, qu'on peut par exemple trouver en Réf. [82] sous diverses formes. La description utilisée est schématisée en figure VII.1. La bobine non idéale est représentée comme une juxtaposition en série d'une inductance idéale L et d'une résistance R_{bob} . La sortie de la chaîne d'émission est représentée par le point A ; l'injection de la puissance dans la sonde se fait à travers des diodes tête-bêche. Les lignes filaires entre les points 1 et 2 et entre les points 2 et B sont des lignes de propagation de modèle L-TRA type LC de longueur variable.

Les valeurs choisies sont récapitulées dans le tableau VII.1. Elles permettent de simuler en première approche – et en l'absence de renseignements sur les composants de la sonde Bruker TBI500 – une sonde accordée à 500 MHz. Les emplacements des sources utilisées en excitation du circuit sont marquées sur la figure VII.1 : en A (v_{in}) pour l'analyse en émission, avec une hauteur de signal de 10 kV et aux bornes de la bobine « réelle » (v_{bob}) pour l'analyse en réception, avec une hauteur de signal de 10 μV . Ces différentes hauteurs expliquent les valeurs différentes constatées pour chacun des deux cas en dBm, visibles sur la figure VII.2. Cette différence d'échelle n'a pas d'importance puisqu'on ne compare pas en ordonnées une courbe avec l'autre, mais bien les valeurs relatives de chaque courbe.

La longueur de câble variable entre 2 et B fait office, comme c'est le cas dans la réalité, de ligne à retard. Cette valeur fictive est ajustée avant la modélisation de manière à obtenir à 500 MHz au point B un nœud de l'onde électromagnétique, afin de protéger le préamplificateur lors de l'émission des impulsions de haute amplitude par le canal aboutissant en A.

Les diagrammes de BODE déduits de la simulation sont présentés en figure VII.2 ; ils apparaissent cohérents avec les observations expérimentales et indiquent que le circuit simplifié choisi rend bien compte de la nature du problème. On constate un décalage entre la fréquence de réception (f_{rec}) et la fréquence d'émission (f_{em}) un décalage de 680 ± 32 kHz avec une valeur supérieure pour f_{rec} . Ce décalage induit une perte potentielle de gain en réception de $0,43 \pm 0,03$ dB dans le cas où l'on accorderait le circuit en émission (et non en réception) sur la fréquence de Larmor des spins, par l'intermédiaire de la commande « wobb ». Ces valeurs sont tout à fait en accord avec les valeurs mesurées sur le spectromètre 500 MHz Bruker Avance II du laboratoire, où l'on relève un décalage en

²SPICE : « Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis ». La version utilisée ici est MacSpice 3f5, version MacOSX mise à jour et compatible avec Berkeley SPICE 3f5.

Composant	Valeur/Réf.	Composant	Valeur/Réf.
L	50,7 nH	R_{bob}	0,5 Ω
C_T	1,1 pF	C_M	1,0 pF
D_{1-4}	D1N4148	Sources	en tension
Modèle de ligne L-TRA			
Impédance caractéristique		50 Ω	
Inductance linéique		0,2 $\mu\text{H.m}^{-1}$	
Capacité linéique		80 pF.m $^{-1}$	

TAB. VII.1 – Liste des composants et de leurs caractéristiques utilisés pour la simulation SPICE.

fréquences d'accord de 350 kHz³ et une perte en gain de réception de l'ordre de 0,3 dB.

La figure VII.2 montre que le facteur Q est très différent en mode « émission » et en mode « réception » : on observe $Q_e = 131,6$ et $Q_r = 68,8$, soit $Q_r/Q_e \approx 0,5$. Ce facteur 1/2 ne semble pas avoir d'origine physique, quoique Q_e soit très proche des valeurs qu'on peut attendre d'une telle sonde pour laquelle la facteur de qualité est généralement compris entre 100 et 200. Cela dit, cette particularité disparaît lorsqu'on ajoute une résistivité aux câbles de transmission du signal, même si celle-ci est faible (de l'ordre de quelques ohms). Très vite, Q_e baisse et on atteint des facteurs de qualité alors très proches l'un de l'autre.

Cette simulation, conduite pourtant sans les caractéristiques exactes des composants utilisés pour la fabrication des sondes, montre que l'origine supposée de la perte de sensibilité à bas gain de récepteur, inhérente au fait de privilégier l'accord de sonde en émission, est correctement interprétée dans l'article présenté dans cette partie et dans le brevet associé. Les solutions envisageables pour pallier ce problème de désaccord entre les deux modes (émission/réception) pourront ainsi être simulées avec profit dans ce modèle simple, notamment l'ajout d'éléments capacitifs ou de Q -switches en divers points du circuit.

Enfin, il est possible d'utiliser le logiciel SPICE pour effectuer des simulations de bruit électronique dans un circuit, en utilisant des modèles pré-établis de résistances, responsables en majeure partie de ce bruit en tensions ; on peut donc envisager de simuler les différentes solutions techniques au décalage fréquentiel entre émission et réception, et d'évaluer leur impact en terme de rapport signal-sur-bruit de la sonde.

VII.3.2 Le bilan en bruit d'une chaîne d'acquisition en RMN

Afin d'expliciter un peu plus précisément les résultats présentés dans l'article qui précède, on peut recenser les différentes sources de bruit en tension dans une chaîne d'acquisition électronique en RMN. Le bruit peut avoir trois origines différentes :

- *Le bruit thermique dans la sonde*

Cette source de bruit est due aux éléments résistifs de la sonde, des câbles et de l'échantillon (pertes diélectriques), générant un bruit thermique de type Johnson.

³Avec également $f_{\text{rec}} > f_{\text{em}}$

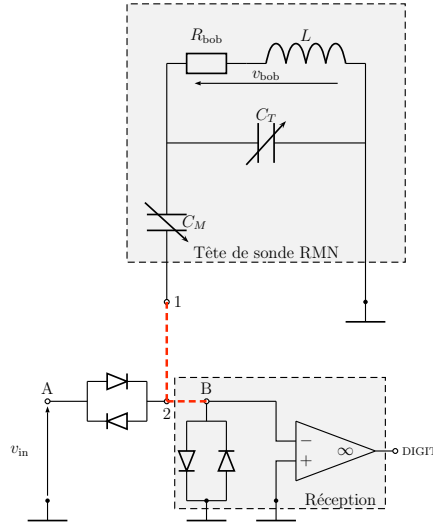


FIG. VII.1 — Schéma de sonde RMN utilisé pour les simulations SPICE présentées. Les connexions BNC 1-2 et 2-B sont modélisées par des lignes dispersives de type LC (modèle de ligne L-TRA).

On note B_{sonde} la puissance spectrale moyenne de bruit en tension à la fréquence de Larmor des protons ⁴.

- *Le bruit de préamplification*

Tout amplificateur possède une figure de bruit sur sa gamme de fréquences de travail. Les mesures relevées sont comprises entre -80 et -120 dBm pour les préamplificateurs dits chauds, et encore bien inférieurs sur un ampli de cryosonde. On note B_{amp} le niveau de bruit moyen dû à l'amplificateur. On appelle α le gain de l'amplificateur.

- *Le bruit de quantification*

La chaîne d'acquisition se termine par un convertisseur analogique-numérique. On appelle « gain de récepteur » le facteur définissant le niveau de tension du signal analogique associé au bit le moins significatif du signal numérique en sortie. Il résulte de cette opération un signal d'erreur assimilable à un bruit, nommé bruit de quantification, dont on note la puissance spectrale⁵ B_{CAN} . Soit q l'échelon de tension; on a alors la relation (donnée par exemple en Réf. [83]) entre B_{CAN} et q : $B_{CAN} = q^2/12$.

Chaque source de bruit étant totalement décorrélée des autres, la puissance totale de bruit peut être considérée comme la somme des puissances de bruit individuelles. La figure VII.3 donne la valeur totale de la puissance du bruit et celle du signal à la fin de la chaîne

⁴Les différents bruits sont supposés être blancs pour ce calcul, c'est-à-dire de puissance constante vis-à-vis de la fréquence, ce qui est vraisemblable vu l'étroitesse de la gamme de déplacement chimique d'une espèce.

⁵Le terme de « puissance spectrale » utilisé ici désigne non une puissance physique mais une quantité homogène à une tension carrée divisée par une fréquence.

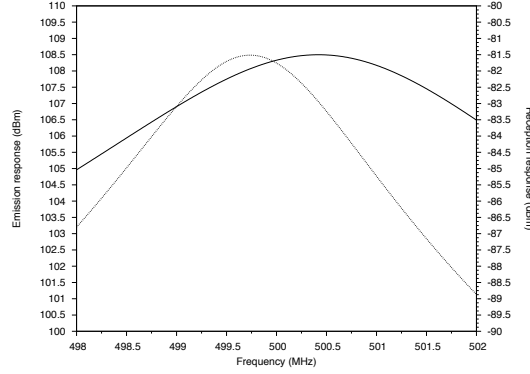


FIG. VII.2 – Simulation numérique par SPICE des différentes courbes de réponse selon qu'on est en mode « émission » (ligne pointillée, axe de gauche) ou en mode « réception » (trait plein, axe de droite). La réponse du circuit en réception présente une fréquence d'accord supérieure de 680 ± 32 kHz à la fréquence d'accord en émission, occasionnant une perte potentielle de gain en réception de $0,43 \pm 0,03$ dB si l'on se place à l'accord en émission par l'intermédiaire de la commande « wobb ». Ces valeurs sont tout à fait en accord avec les valeurs observées expérimentalement sur une sonde Bruker TBI500 sur un spectromètre Bruker Avance II 500 MHz, qui n'ont pas été reportées dans l'article.

d'acquisition. On a donc un ratio signal sur bruit :

$$SNR = \frac{\alpha S}{\alpha N_{sonde} + N_{amp} + q^2/12} \quad (VII.1)$$

La méthode décrite dans l'article précédent permet d'augmenter la sensibilité de la sonde, donc si on décide de l'appliquer, gagnant ainsi un facteur β sur S comme sur N_{sonde} , on trouve un nouveau rapport signal sur bruit :

$$SNR' = \frac{\alpha \beta S}{\beta \alpha N_{sonde} + N_{amp} + q^2/12} \quad (\beta > 1) \quad (VII.2)$$

soit encore

$$SNR' = \frac{\alpha S}{\alpha N_{sonde} + \beta^{-1}(N_{amp} + q^2/12)}$$

L'expression ci-dessus permet bien de retrouver la saturation de SNR'/SNR pour les forts gain de récepteur : si q est petit ⁶, et pour des amplificateurs à faible bruit ⁷, le gain entre les deux réglages est minime, de l'ordre de $\beta q^2/12N_{sonde}$. Inversement, cette amélioration du rapport signal sur bruit devient significative pour les bas gains en réception, puisque $q^2/12N_{sonde}$ croît.

⁶Ce qui signifie qu'on utilise plus de bits pour coder le signal, donc que l'on se place à fort gain de réception.

⁷Sur les appareils de dernière génération, on observe effectivement toujours $N_{amp} \ll \alpha N_{sonde}$, avec plusieurs ordres de grandeur d'écart entre les deux valeurs.

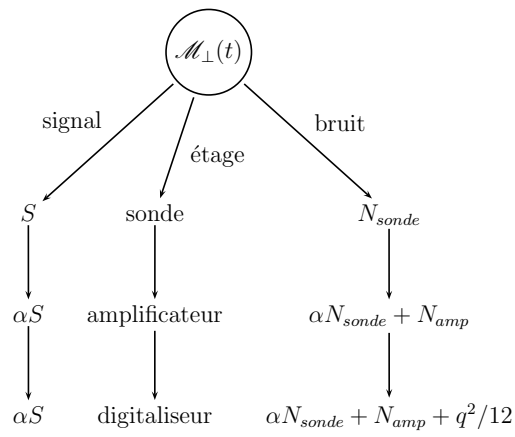


FIG. VII.3 – Valeurs de la puissance du signal (S) et du bruit (N) sur le canal d’acquisition à chaque étape.

Troisième partie

Conclusions et perspectives

Chapitre VIII

En conclusion

VIII.1 Quelques implications des résultats présentés

Les expériences présentées ici apportent un point de vue nouveau sur la diversité des phénomènes induits par la présence d'une forte polarisation et/ou d'une forte concentration dans un échantillon en phase liquide. Certains éléments, comme la capacité de faire varier l'aimantation totale à température de spins T_S donnée (*cf.* partie VI), nous permettent de lever en partie le voile sur le rôle respectif de chacun des acteurs : en effet, une forte polarisation n'est pas systématiquement équivalente à une forte concentration, en termes d'effets sur la dynamique de spins.

De manière générale, les fortes polarisations dans un échantillon en phase liquide génèrent des phénomènes cohérents et impliquant un grand nombre de spins : on estime par exemple à 10^2 le nombre de spins impliqués dans la plus faible impulsion maser détectée ici dans le spectromètre. Comme annoncé dans l'introduction, ces expériences mettent donc en lumière les possibles écueils des expériences futures basées sur les hautes polarisations en liquide, par intermédiaire par exemple de la DNP. L'examen des résultats de l'expérience SPIDER montre par exemple que le regroupement spectral peut constituer un problème important pour les méthodes cohérentes de transfert de polarisation et plus généralement pour les séquences comportant une irradiation sur un noyau fortement polarisé.

L'expérience SPIDER est certainement appelée à être mieux adaptée aux spécificités de la RMN des liquides et des fortes polarisations ; notamment à la diffusion qui vient perturber les conditions de recouplage de Hartmann-Hahn. Il reste que la méthode a déjà apporté une augmentation de signal proton de 85% par rapport au niveau de signal mesuré pour une polarisation thermique, ce qui est considérable en matière de bond technologique. De plus, il existe différentes pistes possibles promettant SPIDER à des records d'efficacité d'échange : pour augmenter le nombre de spins recouplés par Hartmann-Hahn, on peut imaginer de passer adiabatiquement à champ statique nul, ou encore d'utiliser des séquences de recouplage avec des impulsions adiabatiques. Ces deux méthodes permettraient en effet de diminuer la grande sensibilité de SPIDER vis-à-vis des conditions d'homogénéité des champs statiques et radiofréquences, et vis-à-vis des écarts entre la fréquence d'irradiation et la fréquence de précession de chaque espèce.

Le phénomène des masers autonomes multiples est un sujet d'étude vaste, comme le

montre les multiples interrogations soulevées mais parfois non résolues. Ce phénomène, très particulier, est tout à fait spécifique des hautes polarisations ; de plus, deux de ses caractéristiques en font un sujet tout à fait original car requérant d'envisager la dynamique des spins en RMN sous un angle inhabituel : son aspect stochastique et sa signature géométrique. En effet, le déclenchement, l'intensité et la fréquence des émissions constituent des phénomènes totalement aléatoires, voire chaotiques, contrairement aux FID obtenues à la suite de la plupart des séquences d'impulsions imposées. En outre, les modes de ces émissions correspondent à un découpage spatial de l'aimantation, non du fait d'un gradient découplant les spins, comme par exemple en imagerie, mais grâce à des acteurs internes, les couplages dipolaires, qui induisent un regroupement spectral et spatial.

La méthode d'accord de sonde par bruit de spins est une méthode simple, directe et permettant d'obtenir des gains en sensibilité de sonde de l'ordre de 30%, pour les faibles gains de récepteur seulement. Malgré cette dernière limitation, cette méthode est par exemple très prometteuse pour l'étude d'espèces chimiques dissoutes dans de l'eau non ou partiellement deutérée : l'annulation de l'effet d'amortissement cohérent en est simplifié, ce qui permet de gagner en résolution des raies de l'espèce dissoute, sans parler de l'amélioration associée du rapport signal sur bruit.

VIII.2 Quelques perspectives

Le travail de thèse présenté ici débouche sur un grand nombre de pistes qu'il sera utile et intéressant d'explorer pour aller plus loin dans les différents domaines abordés.

VIII.2.1 Traitements théoriques

La section V.3.3 donne les prémisses d'une théorie plus générale, qui reste encore à écrire, et basée sur les fonctions de corrélation des couplages dipolaires en liquide. Cette théorie aurait notamment pour but d'explicitier plus précisément les différents moments de l'aimantation du xénon en solution en fonction de la polarisation. En effet, on a vu l'importance de $\mathcal{M}_2^{\text{Xe}}$ aussi bien dans la dynamique de spins durant l'expérience SPIDER que dans la forme de raie de résonance du xénon en solution.

On a également présenté des axes d'étude des émissions maser en VI.3.1 et VI.4 qu'il serait possible de compléter. Par exemple, l'emploi systématique d'une ou plusieurs des différentes méthodes de traitement temporel/spectral décrites en VI.4 devraient être porteur d'informations substantielles sur l'énergie de ces émissions de masers à spins, et sur la forme des modes spatiaux associés. A ce propos, il est intéressant de signaler ici que, les expériences décrites ayant pour la plupart été réalisées en absence de verrou en fréquence, nous avons pu observer l'effet de l'inductance de la bobine de l'électro-aimant permanent du spectromètre : lorsque l'on introduit le tube dans le spectromètre, on constate durant les premières minutes une lente dérive de décroissance exponentielle de la fréquence de résonance de toutes les espèces en présence¹, conséquence de la réponse inductive de la bobine de l'aimant à l'introduction d'un tube aimanté de susceptibilité magnétique non nulle dans son volume inductif. Plusieurs éléments nous permettent d'affirmer que cette dérive

¹Typiquement 10 Hz en ^{129}Xe .

ne peut être due à une évolution de la température : premièrement, elle était présente lorsque l'on positionnait le tube juste au-dessus de la bobine pendant plusieurs minutes avant l'acquisition des spectres, afin d'assurer la thermalisation de l'échantillon ; deuxièmement, la dérive constatée en ^1H était identique pour tous les pics et correspond à un décalage global de tous les spectres, ce qui montre une dépendance directe du phénomène vis-à-vis de γ et non vis-à-vis de la dépendance en température du déplacement chimique de chaque spin.

Il est enfin possible d'étudier les signaux temporels produits par ces masers comme un signal chaotique, ce qu'ils sont *a priori* si on les considère comme des solutions d'un système à très grand nombre de variable et très fortement dépendant des conditions initiales que sont les valeurs du champ statique dans chaque direction, en chaque point de l'échantillon. Cette étude serait également d'un grand intérêt pour la description des phénomènes massivement multi-spins pouvant apparaître de façon aléatoire dans un échantillon liquide fortement polarisé.

La persistance du phénomène de masers autonomes en présence d'un gradient de champ statique modéré sur l'échantillon est enfin un dernier axe d'étude qu'il serait intéressant de développer. On peut par exemple imaginer bloquer cette apparition par un gradient intense, puis de l'annuler (en tâchant d'éviter toute émission involontaire de champ \mathbf{B}_1 qui pourrait déclencher un maser instantanément). Le temps moyen d'apparition du premier maser (en fonction de l'aimantation et de la polarisation dans l'échantillon) serait un indice intéressant du temps caractéristique d'interaction dans l'échantillon entre les modes dipolaires par l'intermédiaire de l'amortissement cohérent, un paramètre qu'il serait intéressant de connaître pour d'autres expériences de RMN basées sur des hautes polarisations en liquide, notamment pour SPIDER et pour mieux comprendre le phénomène de regroupement spectral.

VIII.2.2 D'autres résultats expérimentaux surprenants

Une remise en cause des lois de relaxation

On a vu notamment en partie IV que la définition du T_2 ne peut plus être maintenue telle quelle à forte polarisation, du fait de la présence du regroupement spectral qui, à la forme de raie essentiellement dipolaire, superpose des pics très fins indiquant la présence dans l'échantillon de sous-ensembles de spins générant une aimantation transversale de très grande durée de vie. Plus d'un ordre de grandeur sépare souvent ces deux largeurs de raie (résonance et pics fins). De manière plus générale, dans le cas du xénon fortement polarisé en phase liquide, les différentes mesures de T_2 relevées (*cf.* Eq. VI.15) ne concordent pas avec les mesures de T_1 , nous avons parfois pu constater plusieurs ordres de grandeur d'écart entre ces deux mesures, ce qui est incompatible avec la description classique des phénomènes de relaxation [1] en phase liquide. Il serait donc utile de réaliser des expériences visant à déterminer de façon fiable les différents temps de relaxation en liquide.

Ces expériences sont d'autant plus nécessaires que nous avons observé des cas où la vitesse de relaxation longitudinale du xénon hyperpolarisé dépendait elle-même de l'aimantation du xénon : contrairement à ce qui est attendu, l'aimantation admet alors

un temps de relaxation longitudinale non plus constant, mais dépendant du temps² : $T_1(t) = \alpha t + T_1^0$, où α est un paramètre sans unité et négatif (la vitesse de relaxation longitudinale observée est plus grande à forte aimantation qu'à l'état thermique). On voit en figure VIII.1 que l'expérience dont la courbe de relaxation est donnée par la courbe du haut ne suit pas, contrairement à une expérience avec une polarisation plus grande mais une aimantation inférieure, une loi de relaxation exponentielle. L'ajustement de α pour la courbe du haut donne $\alpha \approx -1,3 \cdot 10^3$ et $T_1^0 \approx 434$ s.

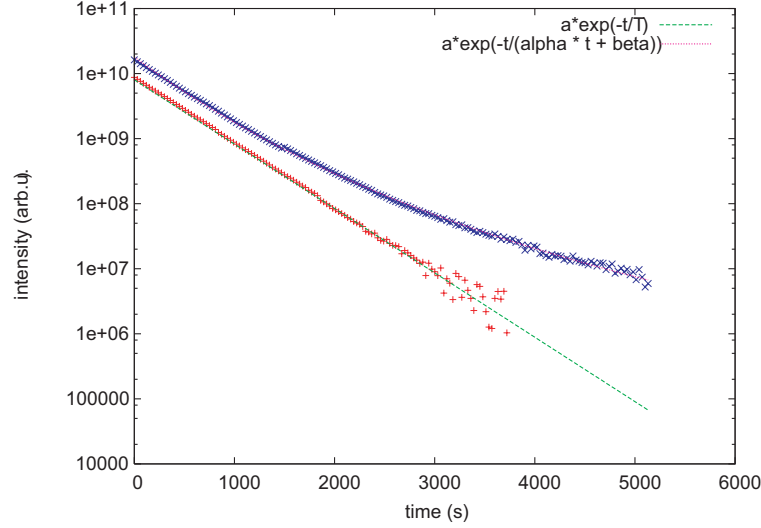


FIG. VIII.1 — Exemple de relaxation longitudinale non-exponentielle de xénon concentré et d'aimantation positive (croix bleues \times). L'expérience-témoin (croix rouges $+$) a été menée dans des conditions identiques, mais avec une quantité de xénon six fois inférieure et un niveau de polarisation supérieur.

Ces différentes observations, très inattendues, concernant les paramètres T_1 et T_2 permettent d'émettre l'hypothèse que le rôle des couplages dipolaires devient prépondérant en phase liquide à haute polarisation, au point de mettre en partie en échec la théorie classique de la relaxation.

Puissance de bruit de spins à faible T_S

Du fait d'une dépendance de sa puissance en $|\gamma^3|$, le bruit de spins est difficilement observable en xénon dans une sonde à température ambiante. De plus, le niveau attendu est censé être indépendant de la température de spin [84], cependant pour quelques expériences de détection de bruit de spins basée sur l'acquisition de bruit à la fréquence de xénon hyperpolarisé, nous avons pu observer une bosse sur la courbe de bruit de la sonde (*cf.* figure VIII.2), et non un creux comme il est attendu d'une sonde parfaitement accordée en réception [79, 85]. Le xénon étant dans ce cas polarisé négativement (contrairement à la situation préalable à l'observation des masers), en l'absence d'impulsions, il

²à défaut de pouvoir la caractériser par un paramètre plus utile, comme l'aimantation ou la polarisation instantanée.

ne peut s'agir d'une cohérence transversale observable. Nous sommes donc bien en présence de bruit de spins. Si le niveau du bruit de spins est indépendant de la polarisation (donc de la température de spins T_s), son effet sur le bruit de la bobine dépend, comme l'amortissement cohérent, de la polarisation, ce qui expliquerait que cette bosse ne soit visible qu'à forte polarisation. Il serait ainsi intéressant de reproduire cette expérience en faisant varier la température ambiante et la température de spins du xénon, dans une sonde possédant une bobine large bande de facteur de qualité et de facteur de remplissage supérieurs, afin d'augmenter sa sensibilité vis-à-vis du bruit de spins.

Ces différents résultats expérimentaux conduisent à de nombreuses questions concernant la description à haute polarisation en liquide de la matrice densité ρ , problème que l'on a tenté d'aborder (*cf.* par exemple la section V.3.3) dans ce mémoire sans toutefois pouvoir expliquer tous les phénomènes décrits ici. Ils représentent autant d'indices des différences entre les effets de la concentration et de la polarisation, à aimantation constante.

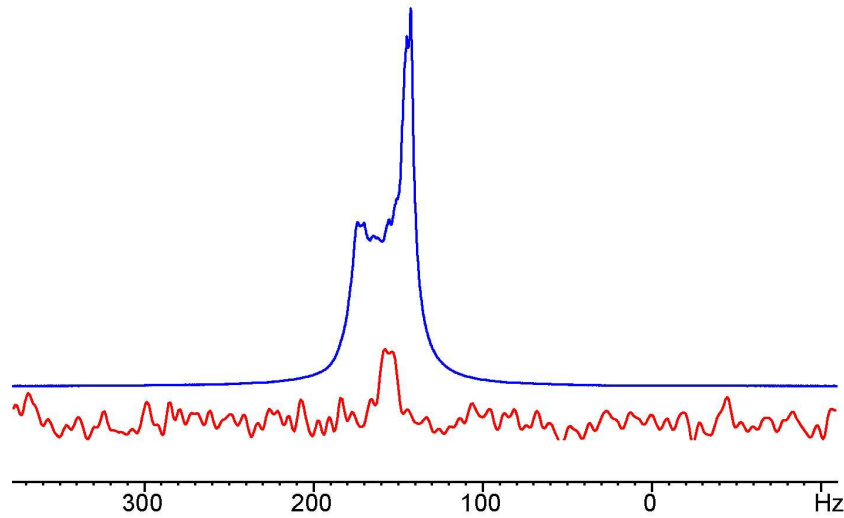


FIG. VIII.2 — Spectres de xénon acquis respectivement après une impulsion d'angle θ faible (courbe bleue, au-dessus) et par enregistrement de bruit de spins (rouge, au-dessous). L'élargissement de raie et le regroupement spectral sont présents exclusivement sur le spectre enregistré après excitation. Le spectre en puissance de bruit de spins présente une bosse à la fréquence de Larmor du xénon là où la théorie prévoit un creux.

Bibliographie

- [1] Abragam, A. *Principles of nuclear magnetism*; Clarendon Press : Oxford, 1961.
- [2] Goldman, M. *Quantum description of high-resolution nmr in liquids*; Clarendon Press : Oxford, 1988.
- [3] Cohen-Tannoudji, C. ; Diu, B. ; Laloë, F. *Mécanique quantique*; Hermann : Paris, 1977.
- [4] Desvaux, H. ; Marion, D. J. ; Huber, G. ; Dubois, L. ; Berthault, P. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, *36*(1), 25–34.
- [5] Marion, D. J. ; Huber, G. ; Dubois, L. ; Berthault, P. ; Desvaux, H. *C. R. Chimie* **2008**, *11*.
- [6] Smith, S. A. ; Levante, T. O. ; Meier, B. H. ; Ernst, R. R. *J. MAGN. RESON. A* **1994**, *106*, 75–105.
- [7] Cohen-Tannoudji, C. ; Dupont-Roc, J. ; Haroche, S. ; Laloë, F. *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*(15), 758–760.
- [8] Savukov, I. M. ; Lee, S. K. ; Romalis, M. V. *Nature* **2006**, *442*, 1021–1024.
- [9] Bloembergen, N. ; Pound, R. V. *Phys. Rev.* **1954**, *95*(1), 8–12.
- [10] Mao, X. A. ; Guo, J. X. ; Ye, C. H. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*(22), 15702–15711.
- [11] Goldman, M. ; Desvaux, H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 497–501.
- [12] Edzes, H. T. *J. Magn. Reson.* **1990**, *86*, 293–303.
- [13] Herpin, A. *Théorie du magnétisme*; P.U.F., 1968.
- [14] Osborn, J. A. *Phys. Rev.* **1945**, *67*(11/12), 351–357.
- [15] Marion, D. J. ; Huber, G. ; Dubois, L. ; Berthault, P. ; Desvaux, H. *J. Magn. Reson.* **2007**, *187*, 78–87.
- [16] Abragam, A. ; Chapellier, M. ; Jacquinot, J. F. ; Goldman, M. *J. Magn. Reson.* **1973**, *10*, 322–346.

- [17] Lee, S. ; Richter, W. ; Vathyam, S. ; Warren, W. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 874–900.
- [18] Jeener, J. ; Vlassenbroek, A. ; Broekaert, P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*(4), 1309–1332.
- [19] Jeener, J. In *Encyclopedia of nmr*; Grant, D. M., Harris, R. K., Eds., Vol. 9 ; Wiley, 2002.
- [20] Warren, W. S. ; Ahn, S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*(4), 1313–1325.
- [21] Creminon. ; Créminon, C. ; Pilard, F. ; Grassi, J. ; Perly, B. ; Pradelles, P. *Carb. Res.* **1994**, *258*, 179–196.
- [22] Deville, G. ; Bernier, M. ; Delrieux, J. M. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 5666–5688.
- [23] Nacher, P. J. ; Tastevin, G. ; Villard, B. ; Piegay, N. ; Marion, F. ; Sauer, K. L. *J. Low Temp. Phys.* **2000**, *121*(5/6), 743–748.
- [24] Nacher, P. J. ; Piegay, N. ; Marion, F. ; Tastevin, G. *J. Low Temp. Phys.* **2002**, *126*, 145–150.
- [25] Sauer, K. L. ; Marion, F. ; Nacher, P. J. ; Tastevin, G. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 184427–1–4.
- [26] Candela, D. ; Hayden, M. E. ; Nacher, P. J. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*(19), 2587–2590.
- [27] Jeener, J. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*(8), 1772–1775.
- [28] Sauer, K. ; Fitzgerald, R. ; Happer, W. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 153–158.
- [29] Warren, W. S. ; Richter, W. ; Andreotti, A. H. ; Farmer II, B. T. *Science* **1993**, *262*, 2005–2009.
- [30] Richter, W. ; Lee, S. ; Warren, W. S. ; He, Q. *Science* **1995**, *267*, 654–657.
- [31] Warren, W. S. ; Ahn, S. ; Mescher, M. ; Garwood, M. ; Ugurbil, K. ; Richter, W. ; Rizi, R. R. ; Hopkins, J. ; Leigh, J. S. *Science* **1998**, *281*, 247–251.
- [32] Spence, M. ; Ruiz, E. ; Rubin, S. ; Lowery, T. ; Winssinger, N. ; Schultz, P. ; Wemmer, D. ; Pines, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15287–15294.
- [33] Happer, W. *Rev. Mod. Phys.* **1972**, *44*(2), 169–249.
- [34] Nacher, P. J. ; Leduc, M. ; Trénec, G. ; Laloë, F. *J. Physique Lettres* **1982**, *43*, L525–L529.
- [35] Kastler, A. *J. Phys. Radium* **1950**, *11*, 225.
- [36] Bouchiat, M. A. ; Carver, T. R. ; Varnum, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1960**, *5*(8), 373–375.
- [37] Grover, B. C. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*(6), 391–392.

- [38] Bhaskar, N. D. ; Happer, W. ; McClelland, T. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49(1), 25–28.
- [39] Cates, G. D. ; Benton, D. R. ; Gatzke, M. ; Happer, W. ; Hasson, K. C. ; Newbury, N. R. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 66(20), 2591–2594.
- [40] Chupp, T. E. ; Hoare, R. J. ; Walsworth, R. L. ; Wu, B. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72(15), 2363–2366.
- [41] Walker, T. G. ; Happer, W. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, 69(2), 629–642.
- [42] Herman, R. M. *Phys. Rev.* **1965**, 137A(4), 1062–1065.
- [43] Zeng, X. ; Wu, Z. ; Call, T. ; Miron, E. ; Schreiber, D. ; Happer, W. *Phys. Rev. A* **1985**, 31(1), 260–278.
- [44] Desvaux, H. ; Gautier, T. ; Le Goff, G. ; Pétro, M. ; Berthault, P. *Eur. Phys. J. D* **2000**, 12, 289–296.
- [45] Ruth, U. ; Hof, T. ; Schmidt, J. ; Fick, D. ; Jänsch, H. J. *Appl. Phys. B* **1999**, 68, 93–97.
- [46] Berthault, P. ; Desvaux, H. ; Le Goff, G. ; Pétro, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314, 52–56.
- [47] Zeng, X. ; Miron, E. ; Van Wijngaarden, W. A. ; Schreiber, D. ; Happer, W. *Phys. Lett. A* **1983**, 96(4), 191–194.
- [48] Breeze, S. R. ; Lang, S. ; Moudrakovski, I. ; Ratcliffe, C. I. ; Ripmeester, J. A. ; Santyr, G. ; Simard, B. ; Zuger, I. *J. Appl. Phys.* **2000**, 87(11), 8013–8017.
- [49] Roinel, Y. ; Bouffard, V. *J. Magn. Reson.* **1975**, 18, 304–319.
- [50] Dubois, L. ; Parrès, S. ; Huber, J. G. ; Berthault, P. ; Desvaux, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 767–773.
- [51] Huber, J. ; Dubois, L. ; Desvaux, H. ; Dutasta, J. ; Brotin, T. ; Berthault, P. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9608–9615.
- [52] Song, Y.-Q. ; Goodson, B. M. ; Sheridan, B. ; de Swiet, T. M. ; Pines, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 6233–6239.
- [53] Bartik, K. ; Choquet, P. ; Constantinesco, A. ; Duhamel, G. ; Fraissard, J. ; Hyacinthe, J. ; Jokisaari, J. ; Locci, E. ; Lowery, T. ; Luhmer, M. ; Meersmann, T. ; Moudrakovski, I. L. ; Pavlovskaya, G. E. ; Pierce, K. L. ; Pines, A. ; Ripmeester, J. A. ; Telkki, V. ; Veeman, W. S. *ACTUALITE CHIMIQUE* **2005**, Suppl. 287, 16–34.
- [54] Hilty, C. ; Lowery, T. J. ; Wemmer, D. E. ; Pines, A. *Angew. Chem.* **2006**, 45, 70–73.
- [55] Durand, E. ; Guillot, G. ; Darrasse, L. ; Tastevin, G. ; Nacher, P. J. ; Vignaud, A. ; Vattolo, D. ; Bittoun, J. *MRM* **2002**, 47, 75–81.

- [56] Chawla, M. S.; Chen, J.; Möller, H. E.; Cofer, G. P.; Wheeler, C. T.; Hedlund, L. W.; Johnson, G. A. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* **1998**, *95*, 10832–10835.
- [57] Kober, F.; Wolf, P.-L.; Vermeulen, G.; Duhamel, G.; Lamalle, L.; Leviel, J.-L.; Décorps, M.; Ziegler, A. *Magn. Reson. Med.* **2001**, *45*, 1130–1133.
- [58] Chen, X. J.; Möller, H. E.; Chawla, M. S.; Cofer, G. P.; Driehuys, B.; Hedlund, L. W.; Johnson, G. A. *Magnetic Resonance in Medicine* **1999**, *42*, 721–728.
- [59] Rosay, M.; Zeri, A.-C.; Astrof, N. S.; Opella, S. J.; Herzfeld, J.; Griffin, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1010–1011.
- [60] Rosay, M.; Weis, V.; Kreischer, K. E.; Temkin, R. J.; Griffin, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3214–3215.
- [61] Loening, N. M.; Rosay, M.; Weis, V.; Griffin, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8808–8809.
- [62] Navon, G.; Song, Y.-Q.; Röm, T.; Appelt, S.; Taylor, R. E.; Pines, A. *Science* **1996**, *271*, 1848–1851.
- [63] Levitt, M. H.; Sutter, D.; Ernst, R. R. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*(8), 4243–4255.
- [64] Guenneugues, M.; Berthault, P.; Desvaux, H. *J. Magn. Reson.* **1999**, *136*, 118–126.
- [65] Ugurbil, K.; Garwood, M.; Rath, A. R. *J. Magn. Reson.* **1988**, *80*, 448–469.
- [66] Baum, J.; Tycko, R.; Pines, A. *Phys. Rev.* **1985**, *32*(6), 3435–3447.
- [67] Villard, B.; Nacher, P.-J. *Physica B* **2000**, *284-288*, 180–181.
- [68] Romalis, M. V.; Happer, W. *Phys. Rev. A* **1999**, *60*(2), 1385–1402.
- [69] Richards, M. G.; Cowan, B. P.; Secca, M. F.; Machin, K. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **1988**, *21*, 665–681.
- [70] Brun, E.; Derighetti, B.; Meier, D.; Holzner, R.; Ravani, M. *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*(1), 156–167.
- [71] Louis-Joseph, A.; Lallemand, J. Y.; Abergel, D. *C.R. Chimie* **2004**, *7*, 329–333.
- [72] Augustine, M. P.; Bush, S. D.; Hahn, E. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 111–118.
- [73] Aspect, A.; Fabre, C. *Introduction aux lasers et à l’optique quantique*; 1997.
- [74] Marion, D.; Desvaux, H. *Journal of Magnetic Resonance Series B* **2008**, *in press*.
- [75] Guéron, M.; Leroy, J. L. *J. Magn. Reson.* **1989**, *85*, 209–215.
- [76] Segebarth, N.; Aïtjeddig, L.; Locci, E.; Bartik, K.; Luhmer, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10770–10776.

- [77] Marion, D. J. ; Huber, G. ; Berthault, P. ; Desvaux, H. *ChemPhysChem* **2008**, *in press*.
- [78] Flandrin, P. *Temps-fréquence* ; Hermès, 2nd ed., 1998.
- [79] Sleator, T. ; Hahn, E. L. ; Hilbert, C. ; Clarke, J. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*(17), 1742–1745.
- [80] Sklenar, V. *J. Magn. Reson.* **1995**, *114*, 132–135.
- [81] Broekaert, P. ; Jeener, J. *J. Magn. Reson.* **1995**, *113*, 60–64.
- [82] Hoult, D. I. *Prog. NMR Spectrosc.* **1978**, *12*, 41–77.
- [83] Bellanger, M. *Traitement numérique du signal* ; Dunod, 7th ed., 2002.
- [84] Sleator, T. ; Hahn, E. L. ; Hilbert, C. ; Clarke, J. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*(4), 1969–1980.
- [85] McCoy, M. A. ; Ernst, R. R. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *159*(5,6), 587–593.